

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

5. Folge, Band 33
Der ganzen Reihe 425. Band

Kuratorium:

W. Gerlach F. Paschen M. Planck
R. Pohl A. Sommerfeld

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit je einem Bildnis von G. Mie und A. Sommerfeld
und 293 Abbildungen im Text



I 9 3 8

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Alle Rechte vorbehalten
Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 33 • HEFT 1 • SEPTEMBER 1938

Die atomare Widerstandserhöhung verdünnter Bleilegierungen zwischen 273 und 14° abs.¹⁾

Von A. Eucken und H. Schürenberg

(Mit 12 Abbildungen)

Einleitung

Für die atomare Widerstandserhöhung ξ , unter welcher man die Zunahme $\Delta\rho = \rho' - \rho$ des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Zusatz von 1 Atom-Prozent eines Fremdmetalls versteht, stellte Norbury²⁾ im Falle der Bildung einer festen Lösung die Regel auf, daß ξ um so größer ist, je weiter der horizontale Abstand zwischen Grundmetall und Zusatzmetall im periodischen System der Elemente ist. Später wurde diese Regel für die Legierungen von Au, Ag und Cu mit den Metallen der Hauptgruppen durch die Arbeiten von J. O. Linde³⁾ ausgezeichnet bestätigt, während bei den Metallen der Nebengruppen Abweichungen auftreten. Neue genaue Messungen liegen ferner für Al-Legierungen vor, bei denen sich die Norburysche Regel allerdings nicht bestätigte⁴⁾. Im Hinblick auf die Wichtigkeit der Norburyschen Regel als Unterlage für die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Legierungen erschien es wünschenswert, das immerhin noch spärliche bisher vorliegende Versuchsmaterial zu vermehren. Dabei fiel die Wahl auf Blei als Grundmetall⁵⁾, weil Untersuchungen von Seith⁶⁾ über den *Diffusionskoeffizienten* von Fremdmetallen in Blei vermuten ließen, daß zwischen dem Verhalten der atomaren Widerstandserhöhung (im Sinne der Norburyschen Regel) und dem jeweiligen Diffusionskoeffizienten ein

1) D 7.

2) B. G. Norbury, Trans. Faraday Soc. **16**. S. 570. 1921.

3) J. O. Linde, Au: Ann. d. Phys. [5] **10**. S. 52. 1931; Ag: **14**. S. 353. 1932; Cu: **15**. S. 219. 1932.

4) G. G. Gauthier, Journ. of the Inst. of Metals **49**. S. 129. 1936.

5) Freilich liegen auch für einige Bleilegierungen neuere Messungen von W. Meissner, H. Franz u. H. Westerhoff vor (Ann. d. Phys. [5] **13**. S. 578. 1932), bei denen aber die Konzentrationen des Zusatzmetalls relativ hoch waren, und die nicht eine Prüfung des Norburyschen Gesetzes zum Ziele hatten.

6) W. Seith, Ztschr. Elektrochem. **41**. S. 872. 1935; W. Seith u. E. A. Peretti, ebenda **42**. S. 570. 1936.

Parallelismus besteht¹⁾. Offenbar kann ein derartiger Parallelismus, der durch die im folgenden mitgeteilten Messungsergebnisse in der Tat recht gut bestätigt wird, nur in der Weise verstanden werden, daß sowohl die Widerstandserhöhung wie auch die Diffusionsgeschwindigkeit in ähnlicher Weise von der Größe der „Störung“ abhängt, welche ein gelöstes Fremdmittel im Gitter des Grundmetalls hervorruft. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung wiesen Seith und Peretti²⁾ bereits darauf hin, daß auch zwischen der *Löslichkeit* und dem *Diffusionskoeffizienten* ein analoger Zusammenhang zu bestehen scheint, indem der Diffusionskoeffizient um so größer ist, je geringer die Löslichkeit des betreffenden Metalls ist. Wir sind nun auf Grund unserer über ein relativ großes Temperaturintervall ausgedehnten Messungen in der Lage, noch einen weiteren Effekt anzugeben, der mit der Größe der atomaren Widerstandserhöhung parallel geht, nämlich die Größe der *Abweichungen vom Matthiessenschen Gesetz*, nach dessen strenger Formulierung die atomare Widerstandserhöhung völlig temperaturunabhängig sein sollte.

1. Das Meßverfahren

a) Allgemeines

Am unmittelbarsten ist die atomare Widerstandserhöhung zu erhalten, wenn man sowohl für das Grundmetall wie auch für die Legierung bei einer beliebigen Temperatur die *spezifischen* Widerstände ρ und ρ' ermittelt. Dies erfordert aber die Ausführung von Absolutmessungen, d. h. eine sehr genaue Festlegung der Dimensionen des Versuchsobjektes; da es nun bei uns gerade auf die Untersuchung recht verdünnter Legierungen ankam, bei denen nur kleine Differenzen zwischen ρ' und ρ zu erwarten waren, hätte dieses Verfahren, wenigstens bei Zimmertemperatur, nur zu wenig genauen Ergebnissen für ξ geführt. Freilich hätte sich ohne weiteres eine wesentliche Steigerung der Genauigkeit derartiger Absolutmessungen durch Ausführung der Widerstandsmessungen bei *tiefen Temperaturen* erreichen lassen, da hier der prozentuale Unterschied zwischen ρ' und ρ cet. par. erheblich größer wird als bei höherer Temperatur. Vorteilhafter noch war indessen folgendes (relative) Meßverfahren, bei welchem die Temperaturabhängigkeit der Widerstände innerhalb eines möglichst großen (zwischen 14 und 273° liegenden) Temperaturintervalles verfolgt wird.

1) Diskussionsbemerkung von A. Eucken auf der Haupttagung der Deutschen Bunsengesellschaft 1936 (Ztschr. f. Elektroch. 42. S. 578. 1936.)

2) W. Seith u. E. A. Peretti, a. a. O.

Es sei zunächst die strenge Gültigkeit des Matthiessenschen Gesetzes¹⁾ angenommen, nach welchem bei einer beliebigen Temperatur der spezifische Widerstand einer Legierung ϱ'_T um einen konstanten Betrag α größer ist als der des reinen Metalls. Man erhält also durch Bildung des Widerstandsverhältnisses

$$(1) \quad r' \equiv \frac{\varrho'_T}{\varrho_{273}} = \frac{\varrho_T + \alpha}{\varrho_{273} + \alpha} = \frac{\frac{\varrho_T}{\varrho_{273}} + \lambda}{1 + \lambda} = \frac{r + \lambda}{1 + \lambda} \dots,$$

wenn man $\lambda \equiv \frac{\alpha}{\varrho_{273}}$ setzt. Dabei kann man nun zur Bestimmung von r' und r an Stelle der Verhältnisse der spezifischen Widerstände selbstverständlich unmittelbar die der gemessenen Widerstände (R' und R) verwenden, d. h. die Dimensionen des Meßdrahtes fallen vollständig heraus, und man kann λ bzw. α aus der Formel

$$(2) \quad \lambda = \frac{r' - r}{1 - r'}$$

berechnen. Aber auch wenn das Matthiessensche Gesetz nicht mehr streng gültig ist, d. h. wenn λ bzw. α sich mit der Temperatur ändert, bleibt das Verfahren noch anwendbar, wenigstens solange die Veränderlichkeit sich in gewissen Grenzen hält. Setzt man etwa

$$(3) \quad \lambda_T = \lambda_{273} - \Delta_T,$$

so folgt:

$$(4) \quad r' = \frac{r + \lambda_T}{1 + \lambda_{273}} = \frac{r + \lambda_T}{1 + \lambda_T + \Delta_T},$$

$$(4a) \quad \lambda_T = \frac{r'(1 + \Delta_T) - r}{1 - r'} \quad \text{oder} \quad \lambda_{273} = \frac{r' - r + \Delta_T}{1 - r'}.$$

Δ_T kann nun als klein gegen eins vorausgesetzt werden; bei tiefen Temperaturen (flüssigem H_2) ist überdies meist $r \ll r'$, so daß man hier ohne weiteres annähernd richtige Werte für λ_T erhält. Bei höheren Temperaturen sind zwar r' und r von der gleichen Größenordnung, doch wird Δ_T hier entsprechend kleiner, so daß auch in diesem Gebiet der Fehler für λ_T noch gering (von der Größenordnung einiger Prozente) bleibt. Man kann nun weiter in der Weise vorgehen, daß man für λ_{273} einen Wert durch Extrapolation der λ_T -Werte ermittelt, hieraus Δ_T bestimmt, nochmals λ_T berechnet usw., bis man zu endgültigen Zahlen gelangt. Empirisch

1) A. Matthiessen u. C. Vogt, Pogg. Ann. 122. S. 19. 1864 (Messungen zwischen 0 und 100° C); J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. London 1896. S. 6 (Bestätigung der wenigstens angenäherten Gültigkeit des Gesetzes bis zu der Temperatur des flüssigen H_2).

ergab sich auf diese Weise ein Temperaturverlauf für ΔT , der im großen ganzen befriedigend durch den einfachen Ausdruck

$$(5) \quad \Delta T = a \log \frac{273}{T}$$

darstellbar ist [vgl. hierzu Abb. 5]¹⁾. Die beiden Konstanten λ_{273} und a können durch die bei zwei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Meßergebnisse bestimmt werden; die bei den weiteren Temperaturen gewonnenen Zahlen dienen dann jeweils zur Kontrolle. Freilich muß betont werden, daß Gl. (5) keinen Anspruch darauf erhebt, exakt gültig zu sein, indem in solchen Fällen, bei denen ΔT relativ groß ist, die berechneten und beobachteten Zahlen der Kontrollmessungen Unterschiede zeigen, die bereits etwas außerhalb der Versuchsfehler liegen. Man hätte diesem Umstand selbstverständlich durch Verwendung einer zweikonstantigen Formel Rechnung tragen können, doch überzeugten wir uns davon, daß die auf diese Weise aus der Gesamtheit der Messungen zu gewinnenden λ_{273} -Werte nur unerheblich geändert worden wären.

b) Herstellung der Versuchsdrähte

Die Konzentration der Legierungen wurde aus der *Einwaage* x g Pb und y g Y bestimmt und aus dieser in Atom-Prozente umgerechnet:

$$\gamma_y = \frac{y \cdot M_{\text{Pb}} \cdot 100}{x M_y + y M_{\text{Pb}}}.$$

Um Materialverlust (Abbrand, Oxydation) zu vermeiden, wurden die beiden Bestandteile im Vakuum zusammengeschmolzen. Der Arbeitsgang war folgender: Reinstes Blei „Kahlbaum“ (nach den Angaben mit nur 0,002% Verunreinigungen) wurde zur Entfernung des nach längerem Aufbewahren gebildeten Oxyds im Vakuum geschmolzen und floß dann ganz rein durch ein enges Glasrohr in das darunter befindliche gewogene Schmelzglas (Abb. 1). Die Oberfläche war dann metallischglänzend, während in dem Vorratsgefäß ein poröser, oxydreicher Rückstand blieb. Nach dem Erkalten wurde das Schmelzglas mit Blei gewogen, wodurch sich die eingeflossene Menge Blei (40–80 g)

1) Auch die von F. Henning (Naturwissenschaften 16. S. 617. 1929) angegebene Formel $r' - r = (273 - T) \left(A - \frac{B}{T + b} \right)$ für die Widerstandsdifferenz zwischen verunreinigtem und reinem Pt führt zu einer Temperaturabhängigkeit des Zusatzwiderstandes λ , die mit den Angaben der Formel (5) nahe übereinstimmt, indem λ_T nach ihr gleichfalls mit sinkender Temperatur beschleunigt abfällt. Vgl. hierzu auch E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 530. 1933; E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. 44. S. 615. 1927.

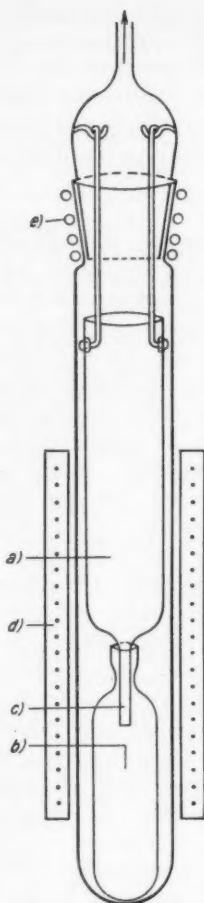


Abb. 1. Vorrichtung zum Umschmelzen des Bleis.
a = Vorratsgefäß, b = Schmelzglas, c = enges Rohr, d = el. Ofen, e = Kühlrohr für den Schliff, ↑ zur Pumpe

ergab, und das Zusatzmetall (0,2—0,4 g) hinzugefügt¹⁾. Nachdem das Schmelzglas an die Pumpe angeblasen, evakuiert und unter Vakuum abgeschmolzen worden war, wurde es in einem elektrischen Ofen bis über den Bleischmelzpunkt (etwa 350 bis 380° C) erhitzt; durch öfteres Schütteln wurde eine gute Durchmischung der Schmelze erzielt. Als Zusatzmetalle wurden verwendet: Mg, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Hg, Tl, Bi²⁾. (Mit anderen Metallen bildet Blei keine Mischkristalle in merklichem Umfange.)

Mittels einer hydraulischen Presse wurden die Legierungen zu Drähten von 0,07—0,09 mm Durchmesser gepreßt. Die Preßvorrichtung ist in Abb. 2 abgebildet; um sie bequem auseinandernehmen zu

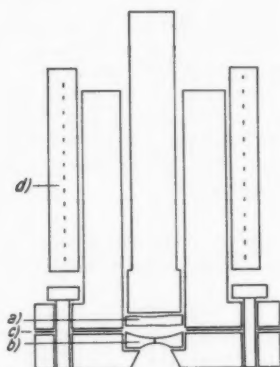


Abb. 2. Preßvorrichtung zur Herstellung der Meßdrähte
a = Bleiprobe, b = Düse, c = Kupferblech, d = el. Ofen

1) Bei den Metallen, die nur wenig in Blei löslich sind (Sb und Ag), wurde zunächst eine Vorlegierung mit größerem Gehalt hergestellt, von dieser dann ein kleiner Teil dem Blei zugewogen.

2) Es wurden durchweg die reinsten zur Zeit im Handel erhältlichen Metallpräparate benutzt.

können, wurde sie aus zwei Teilen hergestellt, die fest aufeinander-geschraubt und durch ein Kupferblech abgedichtet werden konnten. Der Druck der hydraulischen Presse betrug 6000—8000 at; auf den Querschnitt des Loches der Düse ($0,005 \text{ mm}^2$) wirkte eine Kraft von 0,3—0,4 kg. Das Auspressen des Drahtes erfolgte bei einer Temperatur dicht unterhalb des Bleischmelzpunktes (etwa 310°C).

c) Die Meßapparatur (Abb. 3)

Die Meßdrähte wurden auf einen sechskantigen Kupferblock, der zur Isolation mit Papier beklebt war, parallel zueinander aufgewickelt. In den ausgefrästen Kanten des Kupferblockes waren Glasstäbe befestigt, die eine 2 mm breite Teilung enthielten, in denen die Drähte liefen und sich dadurch nicht verschieben konnten. Die Enden der Drähte wurden auf kleine Kupferplatten aufgelötet und so die Verbindung mit den Zuleitungskabeln hergestellt. Teil A war feststehend, während Teil B abnehmbar war, damit das Aufwickeln der Drähte in horizontaler Lage von B geschehen konnte. Ein Messingrohr schloß das Ganze luftdicht ab. Zum besseren Wärmekontakt wurde es mit Wasserstoff (etwa 50 mm) gefüllt und tauchte in ein konstantes Temperaturbad ein (Eis, fest. CO_2 , flüssige Luft, flüssiger und fester Wasserstoff). Es wurden bei konstanter Temperatur neben sechs verschiedenen Legierungen immer zwei reine Bleidrähte gemessen, die dann das Widerstandsverhältnis r lieferten. Diese Anordnung gewährleistete eine völlige Temperaturgleichheit der reinen und der legierten Bleidrähte; eine besondere Temperaturmessung war nicht mehr erforderlich, doch mußte für eine gute Temperaturkonstanz Sorge getragen werden. Nach dem Befestigen der Drähte wurden sie bei etwa 150°C getempert, um Veränderungen durch

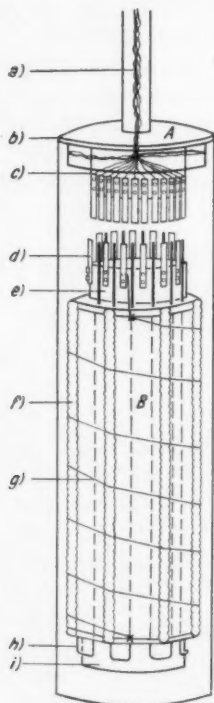


Abb. 3. Meßapparatur.

a = Zuleitungskabel, b = Löt-nahut des Kupfermantels, c , e und i = Hartgummihalter, d = Kupferbleche zum Auf-löten der Drähte, f = Glas-stäbe mit Teilung, g = Blei-draht, h = Zuleitungsdraht

mechanische Beanspruchung, die auch eine Widerstandserhöhung hervorrufen, auszugleichen.

d) Die Schaltung (Abb. 4)

Die Messung geschah nach der Kompensationsmethode mittels eines Kompensationsapparates mit 5 Dekaden nach Diesselhorst in der Ausführung von Wolff, Berlin. Die Widerstände der Zuleitungsdrähte, die sich bei den verschiedenen Temperaturen stark ändern und bei tiefen Temperaturen in einem Temperaturgefälle von etwa 270° liegen, fallen hierbei heraus. Die Meßdrähte wurden hintereinandergeschaltet, ebenso ein $20\ \Omega$ Widerstand aus Manganin (temperaturunabhängig) zum Vergleich. Die Stromstärke betrug etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ Amp., so daß die Drähte sich während der Messung — der Strom floß nur, während das Galvanometer eingeschaltet war (5 bis 10 Sek.) — nicht erwärmen konnten. Zwischen den Messungen der unbekannten Widerstände wurde immer der Vergleichswiderstand ($20\ \Omega$) gemessen. Durch Kommutieren wurden Thermospannungen ausgeschaltet. Die Stromstärke wurde so variiert, daß alle 5 Dekaden möglichst ausgenutzt wurden, daß aber eine Erwärmung der Drähte vermieden wurde.

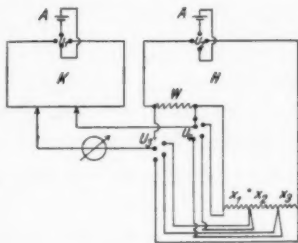


Abb. 4. Schaltung.

K = Kompensationskreis, H = Heizkreis, W = Vergleichswiderstand ($20\ \Omega$), x_1, x_2, x_3 = Meßdrähte, A = Akkumulator, U_1 und U_2 = Umschalter zum Kommutieren, U_3 und U_4 = Umschalter für die verschiedenen Meßdrähte

2. Ergebnisse

a) Quecksilber

In Tab. 1 sind die unmittelbar gemessenen Widerstände R des reinen Bleidrahtes (0,00 Atom-Prozent) und der Legierungsdrähte (vier verschiedene Konzentrationen) bei den verschiedenen Meßtemperaturen angegeben.

Da die Drähte nach dem Abkühlen einen größeren Widerstand zeigten, wurde zunächst mit flüssiger Luft und dann Eis₁ gemessen, dann bei 20° abs., 14° abs., 194° abs. und dann Eis₂. r_{80° wurde mit R_{Eis_1} , r_{14° , r_{20° und r_{194° mit R_{Eis_2} berechnet. Die Auswertung der erhaltenen Meßdaten zur Ermittlung der atomaren Widerstandserhöhung ist aus Tab. 2a und 2b ersichtlich, deren erste Spalte die

Tabelle 1
Unmittelbare Meßwerte (R und R') für Hg-Legierungen

Atom-% Hg	R_{80°	R_{Elis_1}	R_{20°	R_{14°	R_{194°	R_{Elis_2}
0,00	8,4368	32,349	0,9648	0,3544	22,348	32,467
0,305	8,9078	31,446	1,794	1,1608	22,034	31,556
0,531	9,1217	30,461	2,337	1,726	21,560	30,570
0,800	10,3925	32,813	3,190	2,535	23,471	32,920
1,009	10,263	31,232	3,502	2,887	22,510	31,340

Konzentration des Zusatzmetalls in Atom-Prozent angibt. Die zweite und dritte Spalte enthält die Quotienten

$$r = \frac{R_T}{R_{273}} \quad \text{und} \quad r' = \frac{R'_T}{R'_{273}}.$$

Hieraus wurden zunächst nach Gl. (2) (S. 3) die λ_T -Werte berechnet, die zur Veranschaulichung der Gl. (5) auf Abb. 5 mit logarithm. T -Maßstab

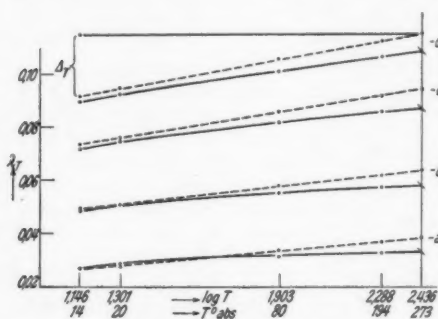


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit von λ für Quecksilber in Abhängigkeit von $\log T$, — λ_T -Werte, - - - korrigierte λ -Werte.

$a = 0,305$ Atom-Prozent Hg

$b = 0,531$ Atom Prozent Hg

$c = 0,800$ Atom-Prozent Hg

$d = 1,009$ Atom-Prozent Hg

graphisch wiedergegeben sind. Mittels des oben (S. 4) angegebenen Verfahrens wurden nunmehr für die einzelnen Legierungen λ_{273} und die Korrektonsgröße a aus den Messungen bei 14° und 82° berechnet (Spalte 4 und 5 der Tab. 2a). Mit diesen Daten wurde dann für die Temperaturen $20,3$ und 195° $\lambda_{T \text{ kor.}}$ und hieraus zur Kontrolle r' berechnet (Tab. 2b, Spalte 6 bis 9). Schließlich wurden die λ_{273} -Werte auf 1 Atom-Prozent umgerechnet ($\xi'_{273} \equiv \frac{\lambda_{273}}{100 \gamma}$) zu

der atomaren Widerstandserhöhung ξ bei 273° würde man dann einfach durch Division dieser Zahlen durch $\varrho_{273} (= 19,28 \cdot 10^{-6})$ gelangen, doch ist die Umrechnung für die weiterhin aus unseren Ergebnissen zu ziehenden Schlußfolgerungen entbehrlich¹⁾.

1) Bis zu einem gewissen Grade ist es selbstverständlich willkürlich, gerade ξ'_{273} für die atomare Widerstandserhöhung als repräsentativ anzusehen;

Um die aus Messungen an konzentrierten Bleilegierungen von Meissner, Franz und Westerhoff für λ bzw. λ/c erhaltenen Ergebnisse den unsrigen vergleichen zu können, mußte wegen der Krümmung der $r'-\gamma$ -Kurve zunächst eine Umrechnung auf das Gebiet des linearen Verlaufes vorgenommen werden, wobei wir uns der von Nordheim¹⁾ angegebenen Formel

$$R_{\gamma} = \gamma(1 - \gamma)Q_{12}$$

bedienten. Gerade bei den Hg-Legierungen ließ merkwürdigerweise die Übereinstimmung zwischen unseren $\frac{\lambda_T}{c}$ -Werten und denen Meissners zu wünschen übrig (letztere liegen in der Gegend von 80° um etwa 15%, bei 20,3° um etwa 8% tiefer als die unsrigen). Die Diskrepanz dürfte darauf beruhen, daß die Nordheimsche Formel bei Pb-Hg-Legierungen nicht mehr zutrifft in dem Sinne,

Tabelle 2

Quecksilber

a) Messungen zur Ermittlung von λ_{273} und a

Atom-% Hg	r bzw. r' beob.		$\lambda_T \text{ beob.} = \frac{r' - r}{1 - r'}$		λ_{273}	a	$\lambda_{T \text{ kor.}}$	
	82°	14°	82°	14°			82°	14°
0,0	0,26083	0,01092	—	—	—	—	—	—
0,305	0,28328	0,03679	0,03133	0,02685	0,03838	0,00968	0,03332	0,02589
0,531	0,29946	0,05645	0,05514	0,04825	0,06340	0,01107	0,05761	0,04911
0,800	0,31672	0,07700	0,08179	0,07160	0,0941	0,01610	0,08570	0,07333
1,009	0,32862	0,09211	0,1010	0,08942	0,1152	0,0182	0,1057	0,0917

Mittelwerte $\xi'_{273} = 0,1192$ (0,1255 bis 0,1145); $\frac{a}{100\gamma} \sim 0,020$

b) Kontrollmessungen

Atom-% Hg	r bzw. r' beob.		$\lambda_T \text{ beob.} = \frac{r' - r}{1 - r'}$		$\lambda_{T \text{ kor.}}$		r' ber.	
	195°	20,3°	195°	20,3°	195°	20,3°	195°	20,3°
0,0	0,68831	0,02972	—	—	—	—	—	—
0,305	0,69825	0,05686(?)	0,03295	0,02877	0,03696	0,02745(?)	0,69845	0,05506(?)
0,531	0,70527	0,07645	0,05751	0,05060	0,06178	0,05090	0,70537	0,07581
0,800	0,71297	0,09690	0,08590	0,07436	0,09175	0,07593	0,71297	0,09656
1,009	0,71825	0,11180	0,1063	0,09240	0,1126	0,0947	0,7181	0,1115

korrekter wäre vielleicht eine Umrechnung auf den Schmelzpunkt des Pb, doch würde eine solche keine wesentliche Änderung mehr mit sich bringen, da ξ oberhalb 273° nur noch relativ wenig mit der Temperatur zunimmt.

1) L. Nordheim, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 665. 1931.

daß hier schon bei sehr kleinen Hg-Konzentrationen der Verlauf der $r' - \gamma$ -Kurve merklich von einer Geraden abweicht, was übrigens auch unsere eigenen Messungen unmittelbar erkennen lassen, indem nach diesen ξ' bereits zwischen $100 \gamma = 0,3$ und $1,0$ merklich absinkt.

b) Wismut (Tab. 3)

Die für Bi-Legierungen erhaltenen Ergebnisse wurden in gleicher Weise ausgewertet wie bei den Hg-Legierungen. Die berechneten r' -Werte bei $20,3^\circ$ liegen zwar etwas zu tief, doch ist die Übereinstimmung der r' -Werte bei 195° befriedigend. Da es gerade auf letztere bei der Festlegung von λ_{273} ankommt, kann das Endergebnis für ξ' als zuverlässig angesehen werden. Die Übereinstimmung mit den Angaben Meissners ist hier befriedigend (ξ' bei etwa $80^\circ \simeq 0,044$ gegenüber $0,0465$ nach Tab. 3).

Tabelle 3

Wismut

a) Messungen zur Ermittlung von λ_{273} und a

Atom-% Bi	r bzw. r' beob.		λ_T beob. = $\frac{r' - r}{1 - r'}$		λ_{273}	a	λ_T kor.	
	82°	14°	82°	14°			82°	14°
0,000	0,25728	0,01037	—	—	—	—	—	—
0,242	0,26560	0,02073	0,01133	0,01059	0,01219	0,001216	0,01156	0,01062
0,450	0,27289	0,02992	0,02147	0,02016	0,02299	0,002129	0,02188	0,02025
0,757	0,28182	0,04167	0,03442	0,03267	0,03595	0,002442	0,03467	0,03280

$$\text{Mittelwerte } \xi'_{273} = 0,0499; \quad \frac{a}{100 \gamma} = 0,004$$

b) Kontrollmessungen

Atom-% Bi	r bzw. r' beob.		λ_T beob. = $\frac{r' - r}{1 - r'}$		λ_T kor.		r' ber.	
	195°	$20,3^\circ$	195°	$20,3^\circ$	195°	$20,3^\circ$	195°	$20,3^\circ$
0,000	0,68897	0,02954	—	—	—	—	—	—
0,242	0,69236	0,04015	0,01106	0,01104	0,01202	0,01082	0,69255	0,03987
0,450	0,69555	0,04952	0,02165	0,02103	0,02268	0,02059	0,69565	0,04900
0,757	0,69940	0,06115	0,03467	0,03366	0,03560	0,03320	0,69942	0,06021

c) Indium (Tab. 4)

Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Bi; nur ist die Temperaturabhängigkeit der λ_T -Werte merklich größer. Die Übereinstimmung der Werte Meissners für ξ' mit den unsrigen ist bei $20,3^\circ$ befriedigend; in der Gegend von 82° besteht eine ähnliche (aber geringere) Diskrepanz wie beim Hg.

Tabelle 4

Indium

a) Messungen zur Ermittlung von λ_{273} und a

Atom-% In	r bzw. $r'_{\text{beob.}}$		$\lambda = \frac{r' - r}{1 - r'}$		λ_{273}	a	$\lambda_T \text{ kor.}$	
	82°	14°	82°	14°			82°	14°
0,00	0,25989	0,01035	—	—	—	—	—	—
0,477	0,27708	0,02967	0,02380	0,01990	0,02837	0,00637	0,02505	0,02016
0,703	0,28393	0,03666	0,03357	0,02730	0,04116	0,01039	0,03573	0,02775
1,012	0,29428	0,04851	0,04874	0,04008	0,05910	0,01401	0,05178	0,04103

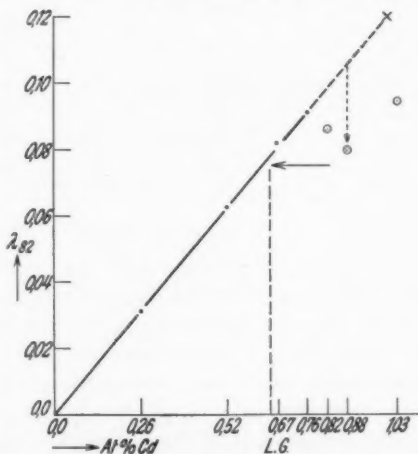
$$\text{Mittelwerte } \xi'_{273} = 0,0588; \quad \frac{a}{100\gamma} = 0,014$$

b) Kontrollmessungen

Atom-% In	r bzw. $r'_{\text{beob.}}$		$\lambda = \frac{r' - r}{1 - r'}$		$\lambda_T \text{ kor.}$		$r'_{\text{ber.}}$	
	195°	20,3°	195°	20,3°	195°	20,3°	195°	20,3°
0,00	0,68847	0,02946	—	—	—	—	—	—
0,477	0,69588	0,05003	0,02436	0,02165	0,02744	0,02119	0,69616	0,04925
0,703	0,69891	0,05738	0,03467	0,02961	0,03964	0,02943	0,69932	0,05656
1,012	0,70350	0,06939	0,05064	0,04200	0,05706	0,04330	0,70393	0,06869

d) Cadmium (Tab. 5)

Cd ist bei normaler und tieferer Temperatur offenbar nur relativ wenig löslich. Nähere Literaturangaben liegen hierüber bisher nicht vor. Wie Abb. 6 zeigt, nehmen die r' -Werte bzw. die (scheinbaren) λ -Werte noch im Laufe der Zeit ab, wenn $100\gamma > 0,7$. Aus dem von uns nach 6 Wochen für eine 0,88%ige Legierung erhaltenen Wert für λ_{82} ergibt sich als obere Grenze der Löslichkeit $100\gamma = 0,65$. Da aber die Entmischung relativ langsam erfolgt, konnten bei raschem Arbeiten noch brauchbare Ergebnisse mit etwas höheren Konzentrationen erhalten werden. Vertrauen verdient vor

Abb. 6. λ_{82} -Werte für Cd Legierungen in Abhängigkeit von γ in Atom-Prozent.

L.G. = Löslichkeitsgrenze

allein die Versuchsreihe mit 0,674 Atom-Prozent; die beiden übrigen in der Tabelle angegebenen Versuchsreihen wurden unmittelbar bei Beginn der ganzen Untersuchung ausgeführt, als die elektrische Meßmethode nicht die volle Empfindlichkeit besaß und noch sonstige kleinere Mängel aufwies. Immerhin liefern auch diese (geringer zu bewertenden) Versuchsreihen praktisch das gleiche Ergebnis für ξ' wie die an erster Stelle angeführte.

Tabelle 5

Cadmium

a) Messungen zur Ermittlung von λ_{273} und a

Atom-% Cd	r bzw. $r'_{\text{beob.}}$		$\lambda = \frac{r' - r}{1 - r'}$		λ_{273}	a	$\lambda_T \text{ kor.}$	
	82°	14°	82°	14°			82°	14°
0,00	0,26255	0,01080	—	—	—	—	—	—
0,674	0,31829	0,06885	0,0818	0,0624	0,1058	0,03137	0,0894	0,0653
[0,00 0,523 0,760]	0,2618	0,01035	—	—	—	—	—	—
	0,3054	0,05431	0,0626	0,0465	0,0828	0,02661	0,0689	0,0485
	0,3242	0,07504	0,0907	0,0699	0,1278	0,04603	0,1029	0,0685

$$\text{Mittelwerte } \xi'_{273} = 0,157; \quad \frac{a}{100 \gamma} = 0,048$$

b) Kontrollmessungen

Atom-% Cd	r bzw. $r'_{\text{beob.}}$		$\lambda = \frac{r' - r}{1 - r'}$		$\lambda_T \text{ kor.}$		$r'_{\text{ber.}}$	
	195°	20,3°	195°	20,3°	195°	20,3°	195°	20,3°
0,00	0,68845	0,02938	—	—	—	—	—	—
0,674	0,71333	0,09063	0,0868	0,0674	0,1012	0,0704	0,71411	0,09023
[0,00 0,523 0,760]	—	0,02948	—	—	—	—	—	—
	—	0,07710	—	0,0516	0,0789	0,0527	—	0,07593
	—	0,09788	—	0,0758	0,1211	0,0759	—	0,09343

e) Antimon (Tab. 6)

Während die Löslichkeit des Antimons im Blei bei Zimmer-temperatur nach Literaturangaben 0,39 Atom-Prozent beträgt¹⁾, ist sie nach unseren Erfahrungen *erheblich* geringer. Vgl. hierzu Abb. 7, in welche für eine Reihe von Mischungen die im Laufe längerer Zeit gemessenen aus r' zu berechnenden Werte für λ_{82} in Abhängigkeit von γ eingetragen sind. Man erkennt hieraus, daß die Löslichkeitsgrenze bei etwa 0,13 Atom-Prozent liegen muß. Wir stellten zwar eine Reihe von Messungen mit höheren Sb-Konzentrationen an, doch

1) Vgl. hierzu Hansen, Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 986.

ließen sich aus diesen, auch bei raschem Arbeiten, keine zuverlässigen Werte für λ ableiten. Wir beschränken uns daher auf die Wiedergabe der einzigen sorgfältig durchgeführten Versuchsreihe, deren Konzentration sicher unterhalb der Löslichkeitsgrenze liegt.

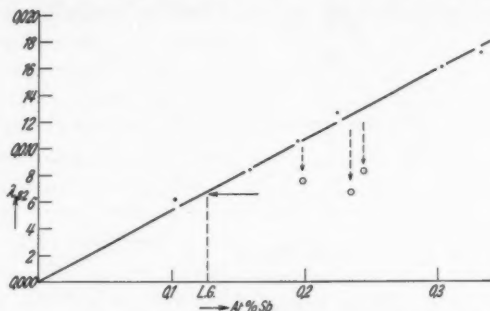


Abb. 7. λ_{273} -Werte für Sb-Legierungen in Abhängigkeit von γ
L.G. = Löslichkeitsgrenze

Tabelle 6

Antimon

a) Messungen zur Ermittlung von λ_{273} und a

Atom-% Sb	r bzw. $r'_{\text{beob.}}$		$\lambda_{T \text{ beob.}} = \frac{r' - r}{1 - r'}$		λ_{273}	a	$\lambda_{T \text{ kor.}}$	
	82°	14°	82°	14°			82°	14°
0,00	0,26255	0,01080	—	—	—	—	—	—
0,102	0,26710	0,01663	0,00621	0,00593	0,00655	0,000486	0,00630	0,00592

$$\text{Mittelwerte } \xi_{273} = 0,0642; \quad \frac{a}{100 \gamma} = 0,005$$

b) Kontrollmessungen

Atom-% Sb	r bzw. $r'_{\text{beob.}}$		$\lambda_{T \text{ beob.}} = \frac{r' - r}{1 - r'}$		$\lambda_{T \text{ kor.}}$		$r'_{\text{ber.}}$	
	195°	20,3°	195°	20,3°	195°	20,3°	195°	20,3°
0,00	0,68845	0,02938	—	—	—	—	—	—
0,102	0,69038	0,03527	0,00623	0,00609	0,00648	0,00600	0,69037	0,03515

f) Magnesium (Tab. 7)

Auch beim Mg führten unsere Versuche, wie Abb. 8 zeigt, zu einer erheblich geringeren Löslichkeit (0,5 Atom-Prozent) als die zur Zeit vorliegenden Literaturangaben (1,67 Atom-Prozent). Immerhin konnte bei raschem Arbeiten noch eine Versuchsreihe mit einer etwas übersättigten Mischung (0,682 Atom-Prozent) ausgeführt werden,

deren Ergebnisse als einigermaßen zuverlässig angesehen werden können. Eine Anzahl von Messungen konnte nicht zu Ende geführt werden, da die Mg-haltigen Bleidrähte ungewöhnlich spröde waren

und häufig (auch beim bloßen Abkühlen und Erwärmen) zer-rissen.

Die Temperaturabhängig-keit der Größe λ_T ist bei den Mg-Legierungen relativ be-trächtlich, so daß zu ihrer Dar-stellung die einfache Formel (5) nicht mehr ganz ausreichend ist. Verwendet man aber an Stelle von Gl. (5) eine mehr-konstantige Formel, welche die Gesamtheit der Messungen besser wiedergibt, so gelangt man zu einem nur um wenige Prozente verschiedenen (klei-neren) Wert für λ_{273} ($\approx 0,20$ an Stelle von 0,208).

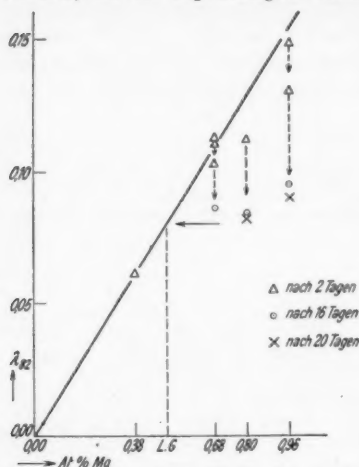


Abb. 8. λ_{82} -Werte für Mg-Legierungen in Abhängigkeit von γ

Tabelle 7

Magnesium

a) Messungen zur Ermittlung von λ_{273} und α

Atom-% Mg	r bzw. $r'_{\text{beob.}}$		$\lambda_T \text{ beob.} = \frac{r' - r}{1 - r'}$		λ_{273}	α	$\lambda_T \text{ kor.}$	
	82°	14°	82°	14°			82°	14°
0,00	0,25838	0,01130	—	—	—	—	—	—
0,383	0,30106	0,05250	0,0611	0,0434	0,0825	0,0286	0,0675	0,0502
0,682	0,32724	0,07932	0,1024	0,0739	0,1377	0,0456	0,1139	0,0789

$$\text{Mittelwerte } \xi'_{273} = 0,20(8); \quad \frac{\alpha}{100\gamma} = 0,070$$

b) Kontrollmessungen

Atom-% Mg	r bzw. $r'_{\text{beob.}}$		$\lambda = \frac{r' - r}{1 - r'}$		$\lambda_T \text{ kor.}$		$r'_{\text{ber.}}$	
	195°	20,3°	195°	20,3°	195°	20,3°	195°	20,3°
0,00	0,68852	0,02979	—	—	—	—	—	—
0,383	0,70731	0,07479	0,0642	0,0487	0,0783	0,0502	0,70830	0,07385
0,682	0,71928	0,10286	0,1095	0,0815	0,1311	0,0863	0,72040	0,10204

g) Thallium und Zinn (Tabellen 8 und 9)

Bei diesen Metallen ergaben sich praktisch temperaturunabhängige λ -Werte, so daß eine Verwendung der Formel (5) sich hier erübrigte. Die Messungsergebnisse sind daher in den Tabellen 8 und 9 in einer etwas anderen Art zur Darstellung gebracht, als in den vorangehenden.

Tabelle 8

Zinn

Atom-% Sn	r bzw. $r' = \frac{R_T}{R_{273}}$	$\lambda_T \text{ beob.} = \frac{r' - r}{1 - r'}$	ξ'	Mittelwert
Temp. des festen CO ₂				
0,00	0,68791	—	—	0,0148
0,241	0,68910	0,00383	0,0150	
0,482	0,69010	0,00706	0,0146	
0,729	0,69123	0,01080	0,0148	
Temp. der flüssigen Luft				
0,00	0,26248	—	—	0,0141
0,241	0,26493	0,00333	0,0139	
0,482	0,26744	0,00677	0,0140	
0,729	0,27009	0,01043	0,0143	
Temp. des flüssigen Wasserstoffes				
0,00	0,02930	—	—	0,0149
0,241	0,03231	0,00363	0,0151	
0,482	0,03618	0,00712	0,0148	
0,729	0,03960	0,01072	0,0147	
Temp. des festen Wasserstoffes				
0,00	0,01038	—	—	0,0146
0,241	0,01392	0,00358	0,0149	
0,482	0,01730	0,00703	0,0145	
0,729	0,02063	0,01048	0,0143	

Tabelle 9

Thallium

Atom. % Tl	r bzw. $r' = \frac{R_T}{R_{273}}$	$\lambda_T \text{ beob.} = \frac{r' - r}{1 - r'}$	ξ'	Mittelwert
Temp. des festen CO_2				
0,00	0,68911	—	—	0,0330
0,231	0,69144	0,00758	0,0328	
0,478	0,69380	0,01517	0,0324	
0,758	0,69685	0,02537	0,0335	
0,946	0,69863	0,03142	0,0332	
Temp. der flüssigen Luft				
0,00	0,26032	—	—	0,0332
0,231	0,26596	0,00765	0,0331	
0,478	0,27189	0,01589	0,0332	
0,758	0,27855	0,02527	0,0334	
0,946	0,28285	0,03142	0,0332	

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Atom-% Ti	r bzw. $r' = \frac{R_T}{R_{273}}$	λ_T beob. = $\frac{r' - r}{1 - r'}$	ξ'	Mittelwert
Temp. des flüssigen Wasserstoffes				
0,00	0,02943	—	—	0,0331
0,231	—	—	—	
0,478	0,04462	0,01590	0,0332	
0,758	0,05318	0,02508	0,0331	
0,946	0,05886	0,03127	0,0331	
Temp. des festen Wasserstoffes				
0,00	0,01032	—	—	0,0326
0,231	—	—	—	
0,478	0,02567	0,01575	0,0329	
0,758	0,03407	0,02460	0,0325	
0,946	0,03975	0,03064	0,0324	

h) Silber (Tab. 10)

Aus Diffusionsmessungen von Seith¹⁾ ergibt sich eine Löslichkeit von 0,10 Atom-Prozent Ag in Pb bei 250° C; da dieselbe mit sinkender Temperatur stark abnehmen muß, war bei Zimmertemperatur mit erheblich kleineren Werten zu rechnen (nähere Angaben liegen hierüber zur Zeit noch nicht vor). Es wurden daher zunächst zwei Mischungen mit 0,04 und 0,02 Atom-Prozent Ag hergestellt.

Tabelle 10

Silber

Atom-% Ag	r bzw. $r' = \frac{R_T}{R_{273}}$	λ_T beob. = $\frac{r' - r}{1 - r'}$	ξ'
Temp. des festen CO ₂			
0,000	0,68852	—	—
0,005	0,68862	0,00032	0,064
0,010	0,68866	0,00045	0,045
Temp. der flüssigen Luft			
0,000	0,25838	—	—
0,005	0,25867	0,00039	0,078
0,010	0,25870	0,00043	0,043
Temp. des flüssigen Wasserstoffes			
0,000	0,02978	—	—
0,005	0,02997	0,00020	0,040
0,010	0,02997	0,00020	0,020
Temp. des festen Wasserstoffes			
0,000	0,01130	—	—
0,005	0,01153	0,00023	0,046
0,010	0,01150	0,00020	0,020

1) W. Seith, Ztschr. phys. Chem. (B) 22. S. 350. 1933.

Diese ergaben fast die gleiche Widerstandserhöhung, was auf eine Entmischung zurückzuführen ist. Daher gingen wir mit der Konzentration auf 0,01 und 0,005 Atom-Prozent Ag hinab. Aber auch hier ergaben sich noch λ -Werte, die von der Konzentration praktisch unabhängig waren (Tab. 10). *Die Löslichkeit ist daher sicher kleiner als 0,005 Atom-Prozent.* Ein weiteres Hinabgehen auf noch geringere Konzentration erschien aussichtslos, da schon bei 0,005 und 0,01 Atom-Prozent die Unterschiede zwischen r und r' selbst bei 14° sehr geringfügig (nahezu von der Größe der Versuchsfehler) waren.

Wenn wir somit auch nicht in der Lage sind, einen Wert für ξ'_{273} anzugeben, so lassen die Ergebnisse doch erkennen, daß die λ -Werte trotz ihrer Kleinheit ungewöhnlich stark temperaturabhängig sind.

3. Besprechung der Ergebnisse

In Abb. 9 ist die prozentuale atomare Widerstandserhöhung ξ'_{273} in Abhängigkeit von der Stellung des Metalls im periodischen System aufgetragen. *Die Norburysche Regel bestätigt sich hiernach bei den Bleilegierungen in vollem Umfange.* Ein Vergleich mit Abb. 10, welche die Ergebnisse Seiths für den Logarithmus des Diffusionskoeffizienten bei etwa 573° wiedergibt¹⁾, zeigt, daß die Kurvenzüge einander weitgehend parallel verlaufen²⁾. Für das Ag können wegen der geringen Löslichkeit dieses Metalls keine bestimmten Angaben gemacht werden, doch liegt ein Wert für $\xi'_{273} > 0,2$ durchaus im Bereich des Möglichen. Es ist schwerlich anzunehmen, daß der durch die Abb. 9 und 10 erkennbare Parallelismus auf einem bloßen Zufall beruht; ob und wie weit hier aber eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck kommt, können nur weitere Messungen entscheiden. Vorläufig stehen für eine Prüfung nur noch Ergebnisse an Ag-Legierungen zur Verfügung, für welche Linde³⁾ die atomare Widerstandserhöhung, Seith und Peretti⁴⁾ den Diffusionskoeffizienten bestimmt haben. Wie Abb. 11 zeigt, ist der Parallelismus zwischen ξ und $\log D$ hier erheblich weniger ausgeprägt; beim

1) Der Maßstab ist hier so gewählt, daß in beiden Abbildungen die Werte für die In-Legierung übereinstimmen. Beim Sb sind für den Diffusionskoeffizienten zwei Werte von Seith angegeben.

2) Analytisch ist dieser Parallelismus durch die Näherungsformel

$$\log \frac{D_x}{D_{Pb}} \approx 11,7 \xi'_{273}$$

darstellbar.

3) J. O. Linde, Ann. d. Phys. [5] 14. S. 353. 1932.

4) W. Seith u. E. A. Peretti, Ztschr. f. Elektrochem. 42. S. 578. 1936. Annalen der Physik. 5. Folge. 33.

Antimon, welches freilich im periodischen System relativ weit vom Au bzw. Ag entfernt ist, geht er sogar vollkommen verloren.

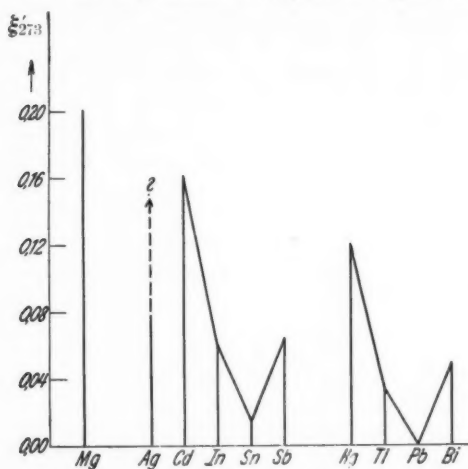


Abb. 9. Atomare Widerstandserhöhung bei Bleilegierungen in Abhängigkeit des Zusatzmetalls

In Abb. 12 sind die für die Temperaturabhängigkeit des Zusatzwiderstandes charakteristischen Konstanten a unserer Bleilegierungen (bezogen auf ein Atom-Prozent) in gleicher Weise aufgetragen wie in den Abb. 9 und 10. Auch hier ist ein Parallelismus unverkennbar, d. h. nicht nur der für hohe Temperatur gültige (von der Temperatur nur noch verhältnismäßig wenig abhängige) Wert der atomaren Widerstandserhöhung folgt

bei Pb-Legierungen dem Norburyschen Gesetz, sondern auch die für dessen Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen charakteristische Konstante a . (Nur Thallium fällt etwas heraus, indem hier keine merkliche Temperaturabhängigkeit des Zusatzwiderstandes gefunden wurde.) Merkwürdigerweise scheint diese einfache Feststellung, nach welcher die Abweichung von dem Matthiessenschen Gesetz in der Regel *et. par.* um so größer ist, je größer die atomare Widerstandserhöhung ist bisher von anderer Seite noch nicht gemacht zu sein.

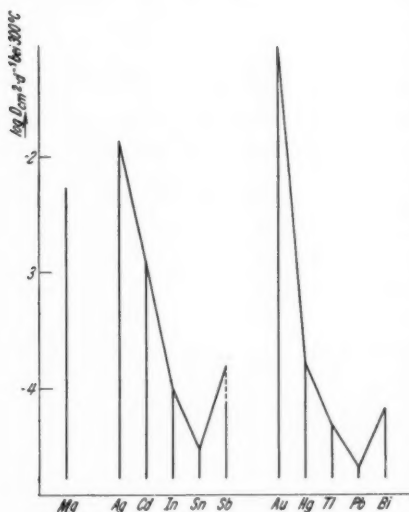


Abb. 10. $\log D$ (cm²·d⁻¹ bei 300° C) bei Bleilegierungen nach Seith

Sehr viel weniger deutlich ist der bereits oben erwähnte Antiparallelismus zwischen der Löslichkeit einerseits und der atomaren Widerstandserhöhung bzw. dem Logarithmus des Diffusionskoeffizienten andererseits, vor allem dann, wenn man für die erstere die etwa bei

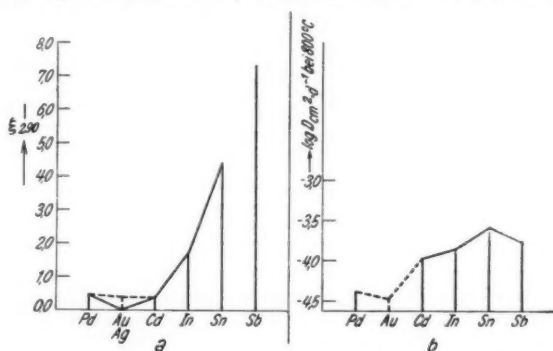


Abb. 11. a) Atomare Widerstandserhöhung, b) $\log D$ bei Silberlegierungen

Zimmertemperatur gültigen Zahlen verwendet. Beispielsweise ist Indium in Blei sicher erheblich leichter löslich, als Sn, Quecksilber leichter als Wismut und vor allem Antimon; in diesen (sowie noch weiteren)

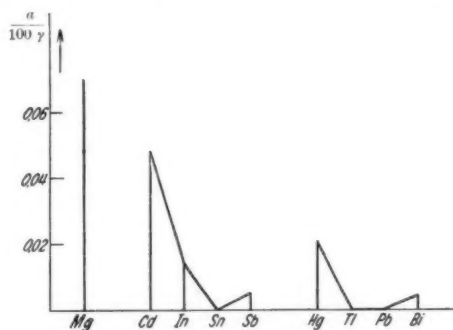


Abb. 12. $a/100 \gamma$ in Abhängigkeit des Zusatzmetalls

Fällen hat man somit einen Parallelismus, keinen Antiparallelismus der Löslichkeit zur atomaren Widerstandserhöhung vor sich.

Zusammenfassung

1. Es wird die atomare Widerstandserhöhung einer Anzahl von Bleilegierungen aus der Differenz der Widerstandsverhältnisse $r = \frac{R_T}{R_{273}}$ bei verschiedenen Temperaturen zwischen 273 und 14° abs. bestimmt.

2. Die Norburysche Regel wird bei den untersuchten Blei-legierungen bestätigt.

3. Die atomare Widerstandserhöhung ist nahe proportional dem Logarithmus des Diffusionskoeffizienten dividiert durch den Selbstdiffusionskoeffizienten des Pb.

4. Nach tiefen Temperaturen hin treten häufig Abweichungen vom Matthiessenschen Gesetz auf; eine die Größe dieser Abweichung kennzeichnende Konstante a [Gl. (5)] verändert sich von Metall zu Metall ebenfalls im gleichen Sinne, wie die atomare Widerstandserhöhung sowie $\log D$.

5. Als Nebenergebnis liefern unsere Messungen Angaben für die obere Löslichkeitsgrenze der Metalle Cd, Sb, Mg in Blei bei Zimmertemperatur; dieselbe liegt durchweg erheblich tiefer (bei 0,65, 0,13, 0,5 Atom-Prozent) als man bisher annahm.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, im Juni 1938.

(Eingegangen 18. Juni 1938)

**Über die Eigen- und Fremddruckverbreiterung
in den Flügeln der Quecksilberresonanzlinie 2537 \AA ^o)**

Von Hans-Albert Rühmkorf

(Mit 6 Abbildungen)

1. Einleitung

Zu den zahlreichen Ursachen der Druckverbreiterung von Spektrallinien kommt bei Gleichheit der stoßenden und gestoßenen Atome eine weitere infolge der Kopplung gleichartiger Resonatoren hinzu, auf die zuerst Trumpy²⁾ aufmerksam machte. Die Größe des von Trumpy berechneten Effekts ist aber umstritten³⁾. Deshalb war das zunächst gesteckte Ziel dieser Arbeit, durch direkten Vergleich der Eigendruck- und Fremddruckverbreiterung bei der viel untersuchten Hg-Linie 2537 \AA einen Aufschluß über die Größenordnung zu gewinnen. Leider ist bei Drucken, die eine auch nur einigermaßen meßbare Eigendruckverbreiterung erwarten lassen, die Absorption bereits so stark, daß die Methode der Photometrierung der Linie und Bestimmung der Halbwertsbreite nicht angewandt werden kann, weil die Linienmitte keine meßbare Intensität durchläßt. Man ist daher auf die Beobachtung in den Linienflügeln angewiesen, eine Methode, wie sie zuerst Minkowski⁴⁾ anwandte.

Während der experimentellen Durchführung dieses Gedankens erschienen zwei Arbeiten von Kuhn^{5), 6)}, die sich mit demselben Gegenstand befaßten. Zufällig waren die von uns zunächst verwendeten Fremdgase andere (N_2 und CO_2), so daß sich die Untersuchungen ergänzten. Da es aber bei der Vielfältigkeit der Erscheinungen wünschenswert ist, daß der Befund von zwei Beobachtern unabhängig geprüft wird, wurde auch die von Kuhn I bereits untersuchte Hg-A-Verbreiterung unter den durch unsere Anordnung gegebenen Bedingungen und schließlich noch die Hg-O₂-Verbreiterung aufgenommen.

2. Versuchsanordnung

a) Strahlengang

In der üblichen Anordnung wurde in den Strahlengang einer UV-Lichtquelle zwischen zwei abbildenden Linsen das Absorptionsgefäß eingebracht und die Absorption mit einem Spektrographen

1) D 7.

2) B. Trumpy, *Ztschr. f. Phys.* **34**. S. 715. 1925; **40**. S. 594. 1927.

3) V. Weißkopf, *Ztschr. f. Phys.* **75**. S. 287. 1932; **77**. S. 398. 1932.

4) R. Minkowski, *Ztschr. f. Phys.* **36**. S. 839. 1926.

5) H. Kuhn, *Proc. of Roy. Soc.* **158**. S. 212. 1937. (Künftig mit Kuhn I bezeichnet.)

6) H. Kuhn, *Proc. of Roy. Soc.* **158**. S. 230. 1937. (Künftig mit Kuhn II bezeichnet.)

photographisch aufgenommen. Durch ein einschwenkbares 45°-Prisma konnten mit einem Eisenbogen oder einer Quecksilberlampe Vergleichsspektren aufgenommen werden. Die Auswertung der Aufnahmen geschah nach dem photographisch-photometrischen Verfahren.

b) Spektrograph

Zur Erlangung möglichst hoher Dispersion und guter Auflösung wurde aus einfachen Mitteln ein langbrennweitiger Spektrograph gebaut. Zur Verfügung stand ein gut geschliffenes 60°-Cornuquarzprisma von 5,5 cm Höhe und 8 cm Basisbreite, der ein theoretisches Auflösungsvermögen von $\frac{\lambda}{\delta\lambda} = 50000$ für die Linie 2537 Å entsprach. Nimmt man als Auflösungsgrenze einer normalen photographischen Schicht $\frac{1}{100}$ mm an, so mußte also die Brennweite des Spektrographen so gewählt werden, daß die Rayleighsche Grenzlage vom Werte $\delta\lambda = \frac{2537 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^4} = 0,05 \text{ Å}$, die einer Ablenkungsdifferenz von $\alpha = 0,02'$ entsprach, am Plattenort einen Linienabstand $d = \frac{1}{100}$ mm ergab. Danach erhielt man für die Brennweite gemäß $f = \frac{d}{\operatorname{tg} \alpha}$ den Wert $f = 1,72 \text{ m}$ für $\lambda = 2537 \text{ Å}$. Unter Zugabe einer gewissen toten Vergrößerung wurden zwei Plankonvexquarzlinen von 2,50 m Brennweite (für 5000 Å) und 7 cm Durchmesser gewählt, die von der Firma Zeiss geliefert wurden. Es ergab sich damit für die Hg-Resonanzlinie die Brennweite 2,27 m. Von der Verwendung der Autokollimation wurde mit Rücksicht auf die höhere Gefahr von Streulicht abgesehen. Nach Einfügung einer Blende seitlich vor der Kamera zum Abfangen des an der Wandung reflektierten sichtbaren Lichtes war der Spektrograph völlig streulichtfrei, was alle Absorptionsaufnahmen beweisen konnten, bei denen die Absorption bis auf den Plattengrund gehen mußte und auch ging. Die durch Ausmessung des Eisenspektrums bestimmte Dispersion betrug im Gebiet der 2537-Linie 2,06 Å/mm, das Öffnungsverhältnis etwa 1:45, die Spaltweite $\frac{1}{100}$ mm.

Das beste Zeichen für die Güte des Spektrographen war, daß die selbstumgekehrten Eisenlinien sauber zu erkennen waren, sowie der in der Zimmerluft stets vorhandene Hg-Dampf hinreichte, bei Kontinuumsaufnahmen ohne Absorptionsgefäß im Strahlengang die Hg-Resonanzlinie in Absorption deutlich sichtbar zu machen.

c) Lichtquelle

Als Lichtquelle diente ein innen versilbertes end-on-Wasserstoffentladungsrohr nach Bay und Steiner¹⁾, dessen Austrittsfenster

1) Z. Bay u. W. Steiner, Ztschr. f. Phys. 59. S. 48. 1930; 45. S. 337. 1927.

eine aufgekittete dünne Quarzscheibe war. Es wurde mit Gleichstrom einer Hochspannungsmaschine betrieben, wobei Kathode und Leuchtrohr mit Wasser gekühlt werden mußten. Bei Stromstärken bis 500 mAmp. waren die Belichtungszeiten meist 10 Min.

d) Absorptionsgefäße

Nach der ursprünglichen Aufgabenstellung sollte die Eigendruckverbreiterung des Hg-Dampfes bei hoher Dampfdichte mit der Verbreiterung durch hohen Fremdgasdruck verglichen werden, wobei der Fremdgasdruck groß gegen den dabei herrschenden Druck des gestörten Hg-Dampfes sein sollte. Um aber gleichzeitig für die beiden verschiedenen Verbreiterungseffekte jeweils die gleiche Anzahl absorbierender Hg-Atome längs des Absorptionsweges wählen zu können, mußte das Verhältnis der Schichtlängen möglichst groß genommen werden.

Wurde daher für die Eigendruckverbreiterung ein Absorptionsgefäß von etwa $d_1 = 0,1$ cm Schichtdicke gewählt, für die Fremddruckverbreiterung ein solches von etwa $d_2 = 100$ cm Länge, so konnten sich also die entsprechenden Hg-Atomzahlen/cm³ N_1 und N_2 umgekehrt zueinander verhalten wie die zugehörigen Schichtdicken, also $\frac{N_2}{N_1} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{1}{1000}$ (und Entsprechendes mußte dann größenordnungsmäßig für die zugehörigen Hg-Dampfdrucke P_2 und P_1 gelten, so daß auch, wie verlangt, P_2 klein gegen den Fremddruck p wurde).

Zur Bestimmung des Absorptionsverlaufs im Hg-Dampf hoher Dichte diente eine Quarzküvette mit ebenen Verschußplatten von 2,5 cm Durchmesser. Bei der Art der Untersuchung war die genaue Kenntnis der Schichtdicke erforderlich, die dadurch ermittelt wurde, daß mit einem Mikroskop die Bildhebung eines Fadenkreuzes beobachtet wurde, wenn das leere und das mit Wasser gefüllte Gefäß in den Strahlengang gebracht wurde. Zur Kontrolle wurde noch die Gesamtdicke mit der Mikrometerschraube gemessen. Es ergab sich $d_1' = 0,101 \text{ cm} \pm 0,4\%$, wobei der Keilfehler innerhalb der Fehlergrenze lag. Für eine zweite Küvette konnte nicht ganz dieselbe Genauigkeit erreicht werden, da die begrenzenden Quarzplatten größere Unebenheiten besaßen; für sie wurde $d_1'' = 0,143 \text{ cm} \pm 1\%$.

In die Küvetten wurde unter Hochvakuum nach gründlichem Ausheizen ein kleiner Hg-Tropfen eindestilliert und dann abgeschmolzen. Sie wurden zur Herstellung der gewünschten Dampfdrucke in einen elektrischen Ofen von 27 cm Länge eingebracht, dessen Enden mit Asbestplatten und Quarzfenstern darin ver-

geschlossen wurden. Zur Erlangung eines guten Temperaturniveaus war in das Eisenrohr des Ofens noch eine dicke Kupfer-
röhre derselben Länge hineingesteckt. Dann war die von Zenti-
meter zu Zentimeter mit Thermoelement gemessene Temperatur
längs des Ofeninnern in einem mittleren über 8 cm sich ausdehnen-
den Bereich konstant und fiel von da an nach den Enden ab.
Brachte man daher das Gefäß mit einer einfachen Haltevorrichtung
in die Mitte des Ofens, so war sicher, daß der Hg-Tropfen am
Ende des 9 cm langen Ansatzröhrchens sich an der kältesten Stelle
des Gefäßes befand. Hier wurde daher auch die Lötstelle des
Thermoelementes angebracht. Zur Kontrolle war bei einer Reihe
von Aufnahmen die Lötstelle eines zweiten Elementes an der
Küvette selbst angebracht, und es zeigte sich bei den benutzten
Temperaturen von 350—450° C, daß sie um 15—20° unter der
der Küvette selbst lagen. Die Schwankungen während einer Auf-
nahme waren kleiner als 0,5°.

Für die Fremddruckverbreiterung wurde ein mit Quarzplatten
verschlossenes Stahlrohr benutzt. Die Dichtung der Fenster, die
einem Druck von 10 Atm. und einer Temperatur von 160° ge-
wachsen sein sollte, machte erhebliche Schwierigkeiten. Als einzig
brauchbares Material erwies sich Buna-N-Weichgummi, das von den
I.G. Farbenwerken in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt
wurde. Der innere Abstand der Planplatten betrug 91 cm, als
Heizbad diente Motorensommeröl Shell 4 X, das in einem an den
Stirnflächen ebenfalls mit Buna abgedichteten Bottich von 1 m Länge
mit Gas geheizt wurde. Selbst hier bei ständiger Berührung mit
dem heißen Öl erwies sich das Buna über die insgesamt mehr-
hundertstündige Heizung als dauerhaft. Für die Einbringung eines
Hg-Tropfens war unter der Mitte des Rohres ein kleiner Ansatz
angeschweißt, darüber ein geprüftes Hochdruckventil aus Stahl für
hohe Temperaturen von der Firma Andreas Hofer, Mülheim (Ruhr),
zum Einlassen des jeweiligen Zusatzgases. Das Ventil mußte so
angebracht sein, daß der Verschluß — hier durch zwei ineinander
greifende Konen verschiedener Steigung hergestellt — noch mit in das
Heizbad eintauchte. Längs des Absorptionsrohres war ein dünnes 90 cm
langes Blech als Trennwand senkrecht, bis auf den Boden des Bottichs
reichend, eingesetzt, so daß mit einer Rührvorrichtung das Öl in
ständigen Umlauf gebracht werden konnte. Da die Quarzplatten sich
etwa 5 cm von den Enden des Bottichs befanden, waren sie hin-
reichend vom Heizbad umspült, so daß sie sicher während einer
Aufnahme die Temperatur des übrigen Rohres hatten. Der beste
Beweis hierfür war die Tatsache, daß die Fenster niemals beschlugen.

Die Temperaturmessung geschah mit einem Thermometer, dessen Quecksilberfaden jeweils ganz in das Heizöl eintauchte. Dank der großen Masse des gesamten Aggregats war seine Trägheit gegenüber Schwankungen der Wärmezufuhr beträchtlich. Daher war die Temperatur während einer Aufnahme meist völlig, ungünstigstenfalls auf $0,5^{\circ}$ konstant zu halten, die Schwankungen längs des ganzen Rohres waren nicht größer. Dieser Fehler war durchaus noch tragbar, da seine Auswirkungen auf die Größe des Absorptionskoeffizienten kleiner waren als die durch Photometrierung und Auswertung möglichen Schwankungen.

Die Füllung des Rohres geschah so, daß nach mehrmaligem Ausspülen durch Auspumpen und Neufüllen das betreffende Gas eingelassen, sein Fülldruck am Manometer des Reduzierventils in atü abgelesen und dann das Rohr durch das Hoferventil verschlossen wurde. Den Fülldruck in mm Hg erhielt man dann aus Anzahl der abgelesenen atü $\cdot 735,5 + b$, wo b der augenblickliche Barometerstand war. Um ein einheitliches Maß für den Fremddruck und damit die Anzahl n der Fremdgasmoleküle im Rohr zu gewinnen, wurden alle Fülldrucke auf 0° C reduziert.

Mehrfache Druckkontrollen nach erfolgter Aufnahmereihe und Wiederabkühlung des Rohres zeigten keine meßbare Druckverminderung!

e) Gang der Messungen

Mit einer Aufnahme wurde erst begonnen, nachdem die Temperatur des Ofens bzw. Heizbades etwa $\frac{1}{2}$ Std. konstant gehalten war. Während der Aufnahme wurde jede Minute die Temperatur abgelesen. Als Nullinie wurde mit einer Hg-Lampe die Emissionslinie 2537 \AA mit aufgenommen. Zur Vermeidung der Selbstumkehr wurde gleich nach der Zündung belichtet.

Aus dem Mittel der Temperaturwerte wurde nach der Dampfdruckkurve der zugehörige Dampfdruck P des Hg festgestellt. Die Dampfdruckkurve war nach den im Landoldt-Börnstein E 2_{II} (5. Aufl.), S. 1291 mitgeteilten Messungen und der dort ebenfalls angegebenen Interpolationsformel von Menzies aufgezeichnet.

f) Auswertung der Aufnahmen

Hierfür wurden mit dem Licht der Hg-Linie 2537 \AA auf jede Platte bei gleicher Belichtungszeit mit einer Hansenschen Stufenblende Intensitätsmarken aufgedruckt. Die Aufnahmen und Stufen wurden mit einem Zeiss'schen lichtelektrischen Registrierphotometer aufgenommen und zur Gewinnung eines Frequenzmaßstabes die

Eisenlinien im Absorptionsgebiet mit denselben Übersetzungsverhältnissen registriert. Die Stufen wurden jeweils so gewählt, daß der mittlere Bereich jeder Schwärzungskurve eine Steigung von 45° erhielt, weil für diese Lage die Umzeichnung in die Intensitätskurve und aus dieser die Ablesung des durchgelassenen Bruchteils i der eingefallenen Intensität i_0 am genauesten möglich war. Dabei wurden die Aufnahmen stets so weit bis außerhalb der Absorption photometriert, daß keine Zunahme der Schwärzung festzustellen war. Dann durfte dieser Schwärzungsgrund als der einfallenden Intensität i_0 entsprechend angenommen werden, da die Schwärzungen durch das Wasserstoffkontinuum ohne Absorptionsgefäß im Strahlengang über den ganzen Bereich der Platten so waren, daß der Photometerausschlag konstant blieb.

Da die Meßgenauigkeit des photographisch-photometrischen Verfahrens nicht groß ist, wurde ihre Steigerung und die möglichste Ausschaltung von Zufällen durch Häufung der Aufnahmen angestrebt: je 20 für Fremddruckverbreiterung bei 3 bzw. 4 verschiedenen Fremd-Drucken und 9 für Eigendruckverbreiterung bei 2 verschiedenen Schichtdicken.

3. Ergebnisse

a) Allgemeine Gesichtspunkte

Da bei den Versuchen über die Fremddruckverbreiterung der Druck der Fremdgase zwischen 1 und 6 Atm., der des absorbierenden Hg-Dampfes zwischen 0,05 und 3 mm variiert wurde, konnte bei diesen die Hg-Hg-Störung vernachlässigt werden. Daher wurde bei Konstanzhaltung des Fremddrucks der Absorptionskoeffizient k_ν (definiert als die Größe, für die bei der Frequenz ν $i = i_0 e^{-k_\nu \cdot d}$) an jeder Stelle proportional zur Hg-Dampfdichte erwartet und auch gefunden. Andererseits hatten die Untersuchungen von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker¹⁾ ergeben, daß die Halbwertsbreite der Linie bei gleichbleibender Zahl der absorbierenden Hg-Atome proportional zur relativen Dichte des Fremdgases, d. h. zur Anzahl n der störenden Teilchen wächst. Solange der Verlauf des

Absorptionskoeffizienten sich mit dem Lorentzschen Gesetz der Form
$$\frac{1}{1 + \frac{x^2}{a^2}}$$

(x = Frequenzabstand von der Linienmitte, a = Halbwertsbreite) wiedergeben läßt, folgt daraus bei fester Gesamtabsorption für die Zunahme des Absorptionskoeffizienten, daß sie für Abstände $x \gg a$ ebenfalls proportional mit n geht. Nun hatten aber schon die ersten Probeaufnahmen ergeben, daß sowohl auf der langwelligen Seite wie auch infolge des Auftretens diffuser Banden auf dem kurzwelligen Linienflügel der Intensitätsabfall stark variiert wird und daher nicht mehr vom Lorentztyp sein kann. Um zu prüfen, ob und wie weit k_ν proportional n zunimmt, wurden für jedes Fremdgas Aufnahmereihen mit je

1) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. 71. S. 204. 1923.

gleichen Hg-Dampfdichten, also gleichen Temperaturen, und verschiedener Anzahl Fremdmoleküle gemacht. Die Experimente ergaben wiederum Proportionalität mit n . Dies ist dann zu verstehen, wenn man annimmt, daß die Linienverbreiterung praktisch allein durch die Wechselwirkung je eines absorbierenden mit je einem störenden Teilchen hervorgerufen wird und der Einfluß der übrigen dabei vernachlässigt werden darf.

Als erster unternahm es Jablonsky¹⁾, diese Wechselwirkung unter Heranziehung der Franckschen Potentialkurven zu beschreiben. Auf Grund eingehender Überlegungen vom gleichen Gesichtspunkt und Hinzunahme statistischer Betrachtungen, wonach jedem der statistisch verteilten Kernabstände r Hg \rightarrow Fremdmolekül in den Potentialkurven des Grund- und angeregten Zustandes ein bestimmter Frequenzübergang $\nu(r)$ zugeordnet und entsprechend der Häufigkeit eines solchen Abstandes die Intensität der zugehörigen Frequenz angenommen wird, kamen Kuhn²⁾, sowie auch Margenau³⁾ zu folgendem Ergebnis: Werden die in Wechselwirkung miteinander begriffenen Partner als ruhend angesehen und gilt für das Potential V der zwischen ihnen wirkenden Kraft das von London⁴⁾ berechnete Gesetz

$$(1) \quad \frac{1}{h} \cdot V = \nu(r) - \nu_0 = -\frac{C}{r^6}$$

(h = Wirkungsquantum, $C = \text{const}$, meist > 0), so folgt aus der Häufigkeitsverteilung, daß die Intensität $I(\nu)$ im Linienflügel proportional $(\nu - \nu_0)^{-1/2}$ annimmt. Wie weit die genannten Voraussetzungen als gültig angesehen werden können, läßt sich immer nur durch das Experiment entscheiden. Bisher ist der $(\nu - \nu_0)^{-1/2}$ -Potenzabfall von Minkowski⁵⁾ am Beispiel der Na-A-Verbreiterung, für Hg-A und Hg-Hg von Kuhn (I und II, a. a. O.) festgestellt worden.

Reduzierte man nun alle Aufnahmen für ein bestimmtes Zusatzgas auf gleiche Anzahl n störender Teilchen im Kubikzentimeter und gleiche Anzahl $N \cdot d$ absorbierender Atome längs des ganzen Absorptionsweges, so mußten die mit diesen Größen dividierten k_ν für gleiche Abstände von der Eigenfrequenz ν_0 denselben Wert haben.

Im Anschluß an die eben genannten Arbeiten von Minkowski und Kuhn wurde im folgenden dieser Zusammenhang logarithmisch dargestellt und zwar, da d , T , P , p_0 (die Drucke in Millimeter) und $\log \frac{i_0}{i}$ gemessen wurden, in der Form

$$(2) \quad \frac{\log_{10} \frac{i_0}{i}}{d} \cdot \frac{T}{P \cdot p_0} = \bar{k}_\nu \cdot \frac{T}{P \cdot p_0} = \begin{cases} f(\nu^* - \nu^*) \\ f(\nu^* - \nu_0^*) \end{cases} \quad (\nu^* \text{ in cm}^{-1}),$$

wobei der Zusammenhang mit den Teilchenzahlen durch

$$(3) \quad N = \frac{L}{R} \cdot 1,333 \cdot 10^3 \cdot \frac{P}{T} = 9,7 \cdot 10^{18} \cdot \frac{P}{T}$$

1) A. Jablonsky, Ztschr. f. Phys. **70**. S. 723. 1931.

2) H. Kuhn, Phil. Mag. **18**. S. 987. 1934.

3) H. Margenau, W. W. Watson, Rev. Mod. Phys. **8**. S. 22. 1936 (daselbst auch Angabe früherer Arbeiten der Verf.).

4) F. London, Ztschr. f. phys. Chemie (B) **11**. S. 222. 1931.

5) R. Minkowski, Ztschr. f. Phys. **93**. S. 731. 1935.

und

$$(4) \quad n = \frac{L}{R \cdot 273,2} \cdot 1,333 \cdot 10^3 \cdot p_0 = 3,55 \cdot 10^{16} \cdot p_0$$

gegeben und

$$(5) \quad \bar{k}_v = \frac{1}{d} \cdot \log^{10} \frac{i_0}{i} = \frac{1}{d} \cdot 0,4343 \cdot k_v$$

ist. Wird diese Kurve eine Gerade, so bedeutet deren Neigung den Exponenten, der das Abfallgesetz $k_v \sim (\nu_0 - \nu)^{-m}$ bestimmt.

b) Hg-A-Verbreiterung

Da die Messung der Hg-A-Verbreiterung nur dem Zwecke diene, einen unmittelbaren Vergleich mit den Ergebnissen der Arbeit von Kuhn (I) ziehen zu können, sei sie an erster Stelle mitgeteilt. Es wurden zwei Aufnahmen gemacht mit den Versuchsbedingungen $T = 398,2^\circ \text{ K}$, $P = 0,622 \text{ mm}$, $p_0 = 689 \text{ mm}$ und aus ihnen das Mittel für $\bar{k}_v \cdot \frac{T}{P \cdot p_0}$ zu verschiedenen Frequenzabständen von der Linienmitte bestimmt. Abb. 1a gibt die Registrierung einer solchen Aufnahme wieder. Um die Übereinstimmung mit den von Kuhn in Abb. 3 seiner genannten Arbeit dargestellten Werten für die langwellige Verbreiterung mit unseren zu prüfen, wurden jene, bezogen auf $\log^{10} \frac{i_0}{i}$ und $d = 20 \text{ cm}$, mit aufgezeichnet und mußten entsprechend um $\log^{10} 20 = 1,30$ Einheiten parallel zur Ordinatenachse nach unten verschoben werden. Dann zeigte sich, daß die Kuhnsche Gerade nur um 7% unter unseren Werten verlief, ein Unterschied, der noch gut in die durch das photographisch-photometrische Verfahren bedingte Meßgenauigkeit hineinfällt. Dieselbe gute Übereinstimmung fand sich auch für die kurzwellige Verbreiterung, die in Abb. 4b mit eingetragen ist. Für die Lage der beiden diffusen Banden auf dem kurzwelligen Flügel, die schon von Oldenberg¹⁾ in Emission, Absorption und Fluoreszenz beobachtet wurden, ergaben sich genau dieselben Werte wie bei Kuhn: 2531,9 und 2525,7 Å.

c) Hg-N₂-Verbreiterung

Zu den Stickstoffdrucken von etwa 1, 3, 4 und 6 Atm. waren die Hg-Dampfdrücke so gewählt worden, daß die Absorptionsbereiche sich für die verschiedenen N₂-Drucke überdeckten. Die Photometerkurve einer Aufnahme mit den Versuchsbedingungen $d_2 = 91 \text{ cm}$, $T = 388,2^\circ \text{ K}$, $P = 0,592 \text{ mm}$, $p_0 = 698 \text{ mm}$ ist in Abb. 1b wiedergegeben.

1) O. Oldenberg, Ztschr. f. Phys. 47. S. 184. 1928.

Langwellige Seite: Das gute Zusammenfallen aller $\bar{k}_\nu \cdot \frac{T}{P \cdot p_0}$ für gleiche Frequenzabstände von ν_0 zeigt Abb. 3. Während bei Hg-A der Übergang vom Steilabfall der Intensität zum statistischen

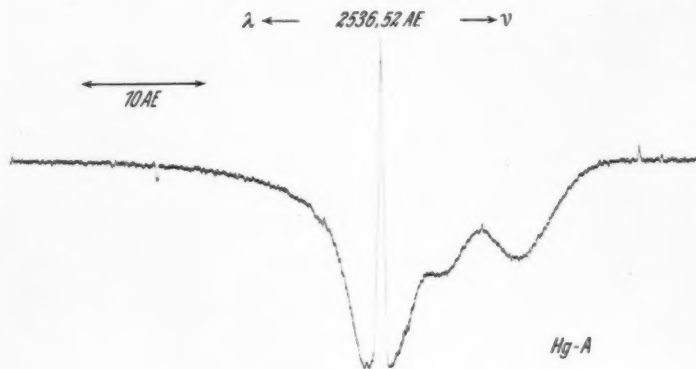


Abb. 1a



Abb. 1b

Typische Registrierkurven der Absorptionslinie bei Fremddruckverbreiterung

$(\nu_0 - \nu)^{-1/2}$ -Gesetz bei 26 cm^{-1} liegt, beginnt dieses bei Hg-N₂ erst bei 40 cm^{-1} ; außerdem ist der Steilabfall sehr genau vom Lorentz-typ mit der Potenz -2 , wogegen bei Hg-A nach Kuhn $\approx -2,3$.

Kurzwellige Seite: Die Darstellung der kurzwelligen Verbreiterung in Abb. 4a und 4b erfolgte nach den Mittelwerten der $\bar{k}_\nu \cdot \frac{T}{P \cdot p_0}$ bzw. ihrer Logarithmen, da die Einzelwerte so gut zu-

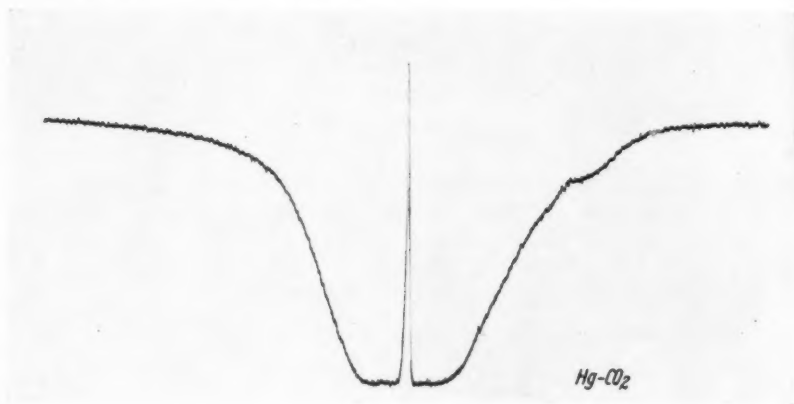


Abb. 1c



Abb. 1d

Typische Registrierkurven der Absorptionslinie bei Fremddruckverbreiterung

sammenfielen, daß es nicht möglich gewesen wäre, sie getrennt einzuzeichnen.

Kurve 4b ergab, daß der Intensitätsabfall nahe der Eigenfrequenz mit $(\nu - \nu_0)^{-2}$ geht, dann aber durch das Auftreten einer diffusen

Bande bestimmt wird. Da auch noch in diesem Gebiet die Proportionalität des k_v mit der Zahl der Hg-Atome sowohl als auch der N_2 -Moleküle bestens erfüllt ist, unterliegt es keinem Zweifel,

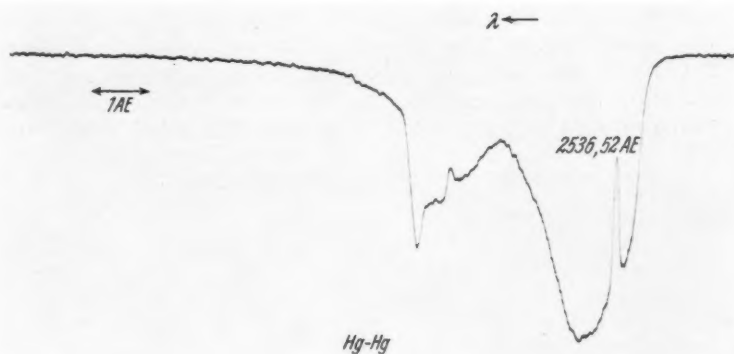


Abb. 2a

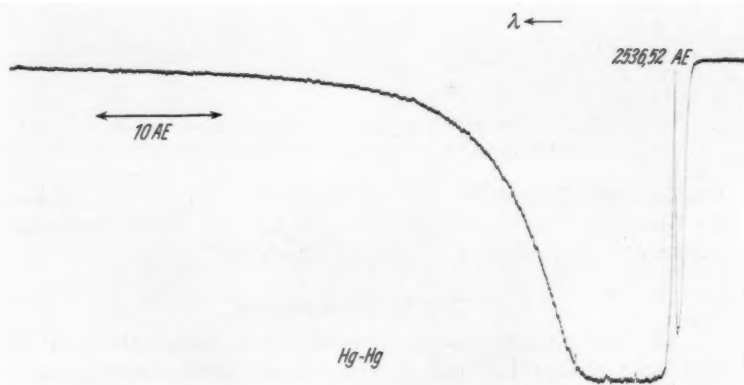


Abb. 2b

Typische Registrierkurven der Absorptionslinie bei Eigendruckverbreiterung

daß ihr Entstehen einer Hg- N_2 -Bindung analog derjenigen zuzuschreiben ist, die zwischen Hg und A zu den beiden genannten Banden führt. Es erhebt sich jedoch die Frage, warum nur *eine* solche Bande auftritt. Die Diskussion dazu folgt im nächsten Ab-

schnitt. Weiterhin fällt auf, daß die Bande kein solch ausgeprägtes Absorptionsmaximum aufweist wie bei Hg-A. Zur Charakterisierung ihrer spektralen Lage erschien es daher sinnvoll, in den Intensitätskurven denjenigen Frequenzwert als Banden-„Maximum“ anzunehmen, bei dem die Kurve des Absorptionskoeffizienten ihren Wendepunkt hat, denn es läßt sich nicht entscheiden, wie k_ν ohne Bande verlaufen würde, ob z. B. noch mit dem Quadrat oder der $3/2$ -Potenz des Frequenzabstandes. Mit dieser Definition fällt das Maximum auf $\lambda = 2529,7 \pm 1 \text{ \AA}$. Der große Fehlerbereich rührt von

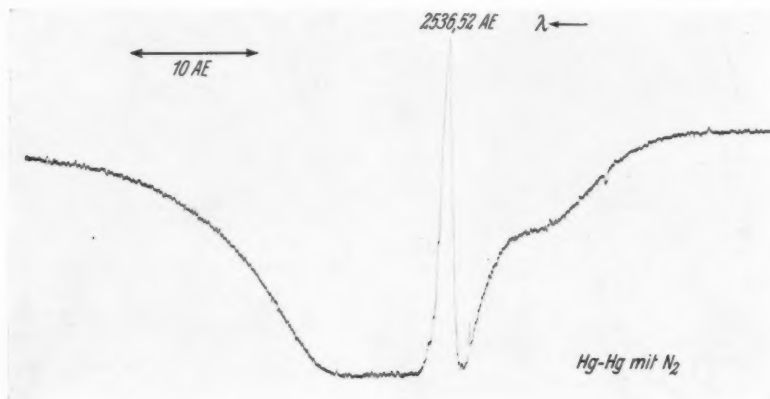


Abb. 2c. Typische Registrierkurve der Absorptionslinie bei Eigen- und Fremddruckverbreiterung

der Unausgeprägtheit und ziemlichen Breite des Maximums her. Im Gegensatz zur langwelligen Seite ist hier die Verbreiterung im Gebiet des quadratischen Abfalls größer als bei Hg-A!

d) Hg-CO₂-Verbreiterung

Die Verbreiterung der Hg-Linie durch CO₂ wurde ebenfalls bei Drucken von etwa 1, 3 und 6 Atm. und zur Verschiebung der meßbaren Absorption über einen möglichst großen Frequenzbereich bei verschiedenen Hg-Dampfdichten aufgenommen. Die Ergebnisse wurden entsprechend wie bei a) und b) in die Abb. 3, 4a und 4b mit eingezeichnet. Abb. 1c ist die Photometerkurve einer Aufnahme bei $d_2 = 91 \text{ cm}$, $T = 360,0^\circ \text{ K}$, $P = 0,1355 \text{ mm}$, $p_0 = 4060 \text{ mm}$.

Langwellige Seite: Die Verbreiterung durch CO₂ ergab sich beträchtlich größer als die durch A und N₂. Der Gültigkeitsbereich des $(\nu_0 - \nu)^{-3/2}$ -Abfalls der Intensität findet jedoch eine wesentlich

frühere Beschränkung nach langen Wellen: bei 120 cm^{-1} , ähnlich wie bei der von Kuhn schon untersuchten Eigendruckverbreiterung bei niederen Drucken (Kuhn II) und der im folgenden Abschnitt mitgeteilten bei hohen Drucken. Der Abfall in diesem äußeren Gebiet ist von der Potenz $-1,9$. Der Beginn der statistischen Verbreiterung ist infolge Überlagerung durch eine andere Erscheinung nicht mit Sicherheit angebar.

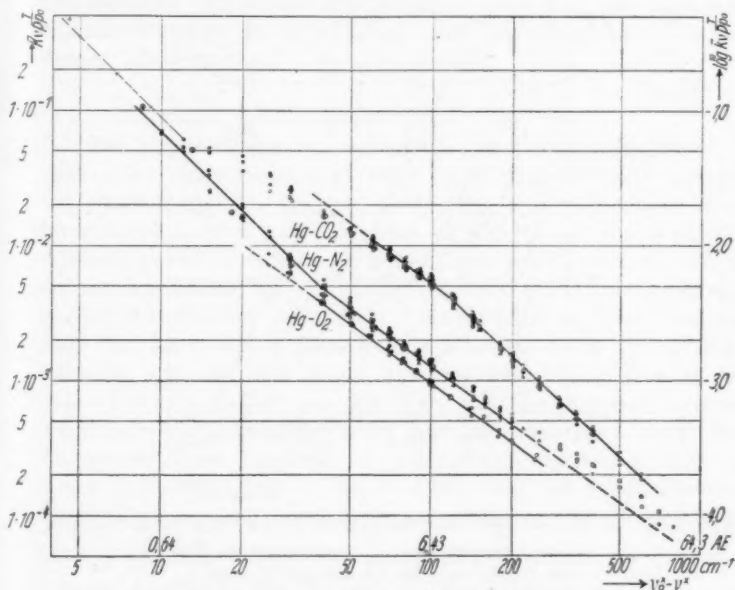


Abb. 3. Langwellige Verbreiterung durch N_2 , CO_2 und O_2 .

Messungen bei $p_0 \approx 1 \text{ Atm}$. \bullet , 3 Atm. Δ , 4 Atm. \square , 6 Atm. \circ

Hg-N_2 ($\nu_0^* - \nu^*$) $< 40 \text{ cm}^{-1}$: Exponent -2 ,

($\nu_0^* - \nu^*$) $> 40 \text{ cm}^{-1}$: Exponent $-3/2$,

\otimes : Meßpunkte nach Füchtbauer, Joos, Dinkelacker,

Hg-CO_2 ----: Exponent -2 ,

\times : Meßpunkte nach Füchtbauer, Joos, Dinkelacker,

($\nu_0^* - \nu^*$) $< 120 \text{ cm}^{-1}$: Exponent $-3/2$,

($\nu_0^* - \nu^*$) $> 120 \text{ cm}^{-1}$: Exponent $-1,9$,

Hg-O_2 . Im dargestellten Bereich: Exponent $-3/2$

Kurzwellige Seite: Nach anfänglich quadratischem Abfall des Absorptionskoeffizienten treten hier wiederum zwei diffuse Banden auf, deren Lage für den CO_2 -Zusatz charakteristisch und deren Entstehen somit angesichts der Proportionalität zur Zahl der

Hg-Atome wie der Zahl der CO_2 -Moleküle als eine lockere Hg- CO_2 -Bindung derselben Art wie in den beiden vorhergehenden Fällen anzusehen ist. Auch hier kommt es jedoch nicht zu solch ausgeprägten Maxima wie beim Argonzusatz, so daß ihre Bestimmung

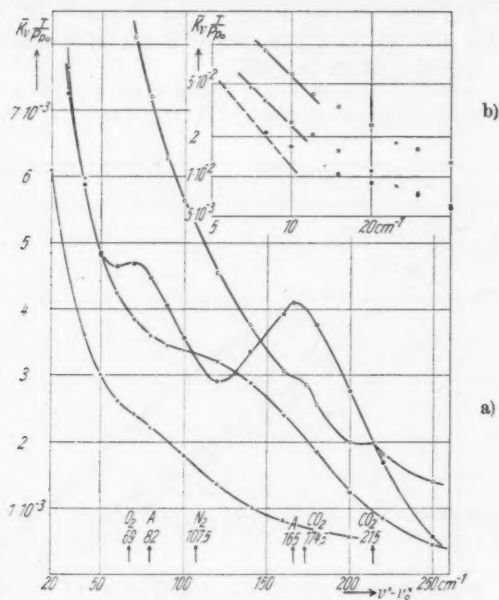


Abb. 4a u. 4b. Kurzwellige Verbreiterung durch A ●, N_2 ×, CO_2 ○ und O_3 △.
4a in normalem, 4b in logarithmischem Maß zur Darstellung des Lorentzabfalls nahe ν_0 .
----- Abfall des Hg-A nach Kuhn
(Die Pfeile weisen auf die Lage der „Banden“)

nur auf $\frac{1}{2}$ Å genau möglich wurde. Aus sämtlichen in Frage kommenden Aufnahmen wurde für sie gefunden:

$$\lambda_1 = 2525,2 \pm 0,5 \text{ Å},$$

$$\lambda_2 = 2522,64 \pm 0,5 \text{ Å}.$$

Bei den Aufnahmen mit hohem P und p_0 reichte die Grundabsorption schon über die diffusen Banden hinaus, bei kleinem P und p_0 fiel die Absorption schon früher auf Null ab.

e) Hg- O_2 -Verbreiterung

Unter ganz entsprechenden Bedingungen wie in den vorhergehend besprochenen Untersuchungen wurde die Hg- O_2 -Verbreiterung aufgenommen und ergab auch hier die Proportionalität zu n und N

(Abb. 3, 4a, 4b). Abb. 1d ist die Photometerkurve einer Aufnahme bei $d_2 = 91$ cm, $T = 392,2^\circ$ K, $P = 0,72$ mm, $p_0 = 696$ mm.

Langwellige Seite: Sie zeigt für Sauerstoffzusatz im aufgenommenen Gebiet von $35-300$ cm $^{-1}$ sauberste Erfüllung des $3/2$ -Potenzgesetzes für den Intensitätsabfall, bei 35 cm $^{-1}$ wahrscheinlich beginnend, das Ende ist nicht angebar.

Kurzwellige Seite: Man hat auch hier beim O $_2$ -Zusatz wie bei den anderen Fremdgasverbreiterungen einen für das Zusatzgas charakteristischen Intensitätsabfall mit Ausbildung eines Buckels, dessen „Maximum“ auf etwa 2531 Å fällt.

f) Hg-Eigendruckverbreiterung

Die Untersuchung der Absorption von reinem Hg-Dampf bei 2537 Å ist schon Gegenstand einer Reihe von Arbeiten¹⁾ gewesen. Die Feststellung des Absorptionsverlaufes in der Umgebung dieser Linie geschah wohl am genauesten in der Arbeit von Kuhn (II). Während jedoch dort bei einer Schichtlänge von 20 cm Dampfdrucke der Größenordnung $0,2-8$ mm Hg verwandt wurden, bewegten sich in der vorliegenden Arbeit die Dampfdrucke zwischen 100 und 2400 mm, lagen also 3 Zehnerpotenzen höher. Dank der zufälligen Tatsache, daß die von Kuhn benutzte Schichtlänge um so viel Zehnerpotenzen größer war als hier, daß der Bereich meßbarer Absorption etwa derselbe wurde, war es naheliegend, auch diese Ergebnisse einem Vergleich zu unterziehen. Es wurde auch bei diesen hohen Drucken noch ein Anwachsen der kontinuierlichen Absorption mit dem Quadrat der Atomzahl auf beiden Seiten der Linie erwartet und daher $\bar{k}_v \cdot \frac{T^2}{P^2}$ in Abhängigkeit von der Frequenzdifferenz bestimmt. Die Bestätigung dieser Erwartung mußte dann wieder das Zusammenfallen aller so reduzierten Meßpunkte auf einer Kurve für die langwellige und die kurzwellige Seite sein. Dies zeigt Abb. 5, wieder in doppelt logarithmischem Maßstab dargestellt. Dabei wurde wie früher \bar{k}_v auf die Schichtlänge 1 cm bezogen, im Gegensatz zum Kuhnschen k'_v für die Dicke 20 cm. Aus diesem Grunde wurden die von Kuhn gefundenen Werte mit in die Zeichnungen eingetragen (---), desgleichen die um $\log^{10} 20 = 1,30$ parallel zur Ordinatenachse verschobenen (—). Den allgemeinen Verlauf der sehr unsymmetrischen Absorption zeigen die Photometerkurven $2a$ mit $T = 594,5^\circ$ K, $P = 380$ mm und den scharfen Hg $_2$ -Banden um 2540 Å, und $2b$ mit $T = 696,4^\circ$ K,

1) H. Kuhn u. K. Freudenberg, Ztschr. f. Phys. **76**. S. 38. 1932; De Groot, Verhandelingen 312 Haag, S. 935; H. Kuhn, II.

$P = 2230$ mm, wo die langwellige Absorption schon über diese Banden hinausgreift.

Langwellige Seite: Der äußere Teil der kontinuierlichen Absorption jenseits der scharfen Hg_2 -Banden ergab sich, wie aus Abb. 5 hervorgeht, völlig identisch mit dem von Kuhn bei 1000mal kleineren Drucken gefundenen Verlauf: die Meßpunkte fallen genau

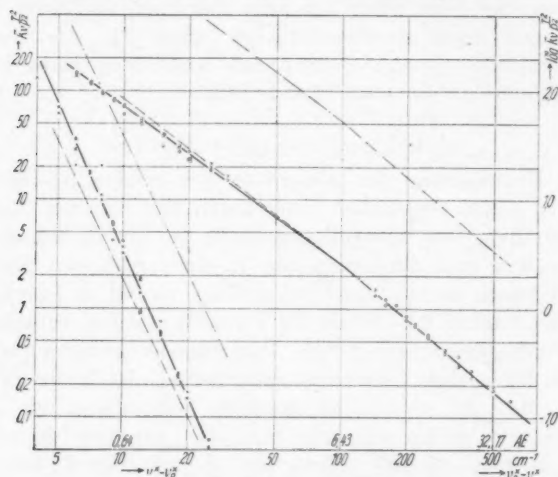


Abb. 5. Verbreiterung durch Eigendruck;

○ Messungen auf der langwelligen Seite, $(\nu_0^* - \nu^*) < 100 \text{ cm}^{-1}$: Exponent $-2/3$;
 × Messungen auf der kurzwelligen Seite.

-----: Lage der Werte von Kuhn für Schichtlänge 20 cm,

-----: Lage der Werte von Kuhn, reduziert auf Schichtlänge 1 cm
 (Abszissen- : Ordinatenmaßstab = 2 : 1)

auf die um 1,30 Einheiten nach unten verschobenen Punkte, durch die sich eine Gerade der Neigung $-1,75$ legen läßt. Dagegen zeigt sich für sämtliche Aufnahmen eine geringe Abweichung von Kuhn in dem Gebiet zwischen ν_0 und den Hg_2 -Banden: Neigung $-1,43$ statt $-1,5$. Vielleicht darf man diesen Unterschied noch in den Bereich der Meßgenauigkeit verweisen, obwohl keine der gemachten Aufnahmen dem von Kuhn angegebenen Verlauf entspricht.

Die scharfen Banden sollen in diesen Betrachtungen außer acht bleiben. In diesem Gebiet konnte der Verlauf der Absorption für spätere Zwecke einfach durch Fortsetzung der Geradenstücke bis zum Schnitt angegeben werden.

Kurzwellige Seite: Hier zeigt der Vergleich (Abb. 5), daß die in angegebener Weise verschobenen Werte von Kuhn merklich

unterhalb der hier mitgeteilten zu liegen kommen. Da ihnen aber nach seiner eigenen Angabe nur sehr geringe Meßgenauigkeit zugeschrieben werden kann — es waren nur sehr wenige Meßpunkte, die aus Photometrierungen mit sehr kleinem Übersetzungsverhältnis gewonnen wurden — darf man wohl schließen, daß die durch \times bezeichneten Punkte Anspruch auf Richtigkeit nicht nur für die hier benutzten hohen Dampfdichten haben, sondern auch für 1000mal kleinere.

Nimmt man dies als richtig an, so heißt das mit dem Befund der langwelligen Verbreiterung zusammen, daß das Gesetz über die Zunahme der Absorption im reinen Hg-Dampf mit dem Quadrat der Atomzahlen über mehr als 4 Zehnerpotenzen von N für beide Linienflügel Gültigkeit hat.

g) Hg-Eigendruckverbreiterung hohen Druckes bei Zusatz von N_2 annähernd desselben Druckes

Eine Reihe von Aufnahmen wurde auch mit dem 1-mm-Quarzgefäß gemacht, wobei vor dem Abschmelzen Stickstoff mit eingelassen wurde. Bei der sehr geringen Größe des Volumens ließ sich der N_2 -Druck nicht genau messen. Abb. 2c gibt die Photometerkurve einer solchen Aufnahme bei $T = 695,6^\circ K$ und $P = 2210$ mm, also praktisch denselben Bedingungen wie bei 2b wieder. Während die langwellige Seite der Linie bei 1–6 Atm. Hg-Druck gegenüber der reinen Eigendruckverbreiterung keinen Einfluß des N_2 auf Art und Maß der Verbreiterung zeigt, tritt auf dem kurzwelligen Flügel die unter b) erwähnte, von H. R. Moore¹⁾ zum ersten Male angegebene diffuse Bande in Erscheinung. Der Absorptionskoeffizient ergibt sich hier nicht mehr N^2 , sondern nur noch N proportional.

Hieraus folgt, daß nicht, wie von Moore vermutet, auf der kurzwelligen Seite die Eigendruckverbreiterung bei Zusatz von N_2 zunimmt, sondern diese von der dazutretenden Hg- N_2 -Bande überdeckt wird, so daß über ihr Verhalten selbst nichts mehr ausgesagt werden kann.

h) Zusammenstellung der Ergebnisse

Nachdem hinreichend die Proportionalität der Eigendruck- und Fremddruckverbreiterung sowohl zur Zahl der absorbierenden Hg-Atome wie der störenden Atome und Moleküle erwiesen war, konnte für einen direkten Vergleich der beiden Verbreiterungseffekte darauf verzichtet werden, die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß gerade für bestimmte zu vergleichende Aufnahmen die Anzahl absorbierender Atome längs der Schicht genau gleich wurde. Denn die graphische

1) H. R. Moore, Science (New York) 66. S. 543. 1927.

Darstellung der gesamten Ergebnisse war so gewählt worden, daß sie sich bis auf einen konstanten Faktor auf den Absorptionskoeffizienten pro absorbierendes Atom und störendes Teilchen in der Schichtlänge 1 cm bezogen. Und die Versuchsbedingungen für die beiden Verbreiterungseffekte waren gerade so variiert worden, daß die Gebiete meßbarer Absorption in den gleichen Frequenzbereichen lagen.

Der einfachen Rechnung und bequemen Vergleichsmöglichkeit mit den Kuhnschen Arbeiten halber waren als Ordinaten $\bar{k}_v \cdot \frac{T}{P \cdot p_0}$ und $\bar{k}_v \cdot \frac{T^2}{P^2}$ in logarithmischem Maß gewählt. Nach den Beziehungen (3), (4) und (5) konnten die Kurven umgezeichnet werden in solche mit den Ordinaten

$$(6) \quad k_v \cdot \frac{1}{N_1 d_1} \cdot \frac{1}{n} = \frac{1}{1,5 \cdot 10^{35}} \bar{k}_v \cdot \frac{T}{P \cdot p_0} \text{ für Fremddruck,}$$

$$(7) \quad k_v \cdot \frac{1}{N_2 d_2} \cdot \frac{1}{N_2} = \frac{1}{4,1 \cdot 10^{37}} \bar{k}_v \cdot \frac{T^2}{P^2} \text{ für Eigendruck,}$$

indem man die ursprünglichen um die Logarithmen der Faktoren parallel zur Ordinatenachse nach unten verschob. Dann konnten

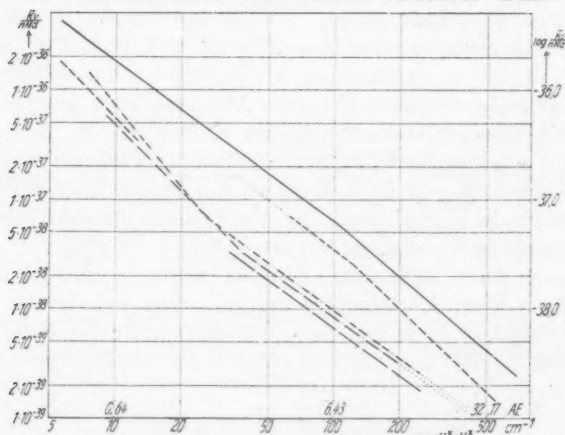


Abb. 6. Langwellige Verbreiterung

Hg-Hg ————,
 Hg-CO₂ - - - - -,
 Hg-A ······,
 Hg-N₂ - · - · - ·,
 Hg-O₂ - - - - -.

(Abszissen- : Ordinatenmaßstab = 2 : 1)

1) Anm.: Bei Kuhn II, S. 231 unten ist ein Druckfehler; es muß dort ebenfalls $4,1 \cdot 10^{37}$ statt $1,5 \cdot 10^{35}$ heißen. In den späteren Rechnungen ist jedoch der fehlende Faktor 273 mit berücksichtigt.

die Größen $\frac{1}{N_1 d_1}$ und $\frac{1}{N_2 d_2}$ als gleich außer acht bleiben, und ein Vergleich der Verbreiterungseffekte für eine bestimmte Frequenz konnte auf der Feststellung beruhen, wievielfach größer bei gleichem N und n , d. h. gleicher Anzahl störender Teilchen, die Absorption bei Wirkung gleichartiger Atome aufeinander war, oder, was dasselbe bedeutet, wievielfach größer n als N sein müßte, um dieselbe Absorption zu erhalten. Dazu brauchte man bloß an einer Frequenzstelle die logarithmische Ordinatendifferenz abzulesen; dann war ihr Numerus der gesuchte Faktor.

Da aber auf dem kurzwelligen Linienflügel bei Verbreiterung durch Fremdgas der Absorptionsverlauf schon nahe der Eigenfrequenz durch die diffusen Banden bestimmt wird und bei Eigen- druckverbreiterung sehr viel steiler als der Lorentzabfall ist, scheiden wir diese Seite der Linie für einen Vergleich der Verbreiterungen aus. Daher wurden nur die langwelligen Verbreiterungen in der eben genannten Weise gemeinsam in Abb. 6 eingezeichnet¹⁾.

4. Diskussion der Ergebnisse

a) Die langwellige Verbreiterung. Theoretisches²⁾

Die Theorien über die Druckverbreiterung von Spektrallinien gehen sämtlich von der Vorstellung aus, daß, abgesehen von der natürlichen Unschärfe der für den Elektronenübergang maßgeblichen Energiestufen und der ebenfalls stets vorhandenen Dopplerbreite, die Verbreiterung der Linien durch die Frequenzstörungen des strahlenden oder absorbierenden Atoms infolge seiner Wechselwirkung mit den umgebenden Fremdatomen oder -molekülen hervorgerufen wird. Um dieses Problem rechnerisch bequem zu erfassen und in seinen Folgerungen dem Vergleich mit der Erfahrung zugänglich zu machen, wird es im allgemeinen auf die auch hier im wesentlichen interessierenden zwei Grenzfälle spezialisiert:

a) Die störenden Teilchen bewirken vermöge der ihnen eigenen Geschwindigkeit durch Stöße Schwingungsabbruch oder Phasensprung, was zu Frequenzänderungen nahe der Linienmitte mit einem Abfall des $k_\nu \sim (\nu_0 - \nu)^{-2}$ führt: Lorentzverbreiterung, deren Halbwertsbreite $\delta_{\text{St.}}$ proportional der Zahl der stoßenden Teilchen und ihrer mittleren Geschwindigkeit \bar{v} ist:

$$(8) \quad \delta_{\text{St.}} = \sigma^2 \cdot n \cdot \bar{v} = \sigma^2 \cdot n \cdot \sqrt{\frac{8 \pi R T}{\mu_{\text{eff.}}}}$$

(σ = optischer Stoßdurchmesser, $\mu_{\text{eff.}} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}$ = effektives Molekulargewicht.)

1) Anm.: Dabei wird die Hg-A-Verbreiterung in den Kreis der Betrachtungen mit hineingezogen werden, soweit es für die Vollständigkeit des Bildes angebracht erscheint.

2) H. Kuhn u. F. London, Phil. Mag. 18. S. 983. 1934; H. Kuhn I u. II, Phil. Mag. 18. S. 987. 1934; H. Margenau u. W. W. Watson, Rev. of. Mod. Phys. 8. S. 22. 1936, mit Angabe der früheren Arbeiten; V. Weibkopf, Phys. Ztschr. 34. S. 1. 1933.

β) Nimmt man die Teilchen als ruhend an, so bleibt auch wegen der Wechselwirkung mit den benachbarten Teilchen eine Verbreiterung bestehen, und man findet durch eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung, daß für kleine Kernabstände es nur auf die Einwirkung des nächsten ankommt. Dann läßt sich die Intensität $I(\nu)$ einer Frequenzstelle ν als proportional der Häufigkeit desjenigen Kernabstandes r ansetzen, der die Frequenzänderung $(\nu_0 - \nu)$ bewirkt. Ist das Kraftgesetz für die Wechselwirkung der beiden Partner bekannt, kann die Funktion $\nu = f(r)$ angegeben und durch Einsetzen in die Intensitätsfunktion der Verlauf der Intensität als Funktion der Frequenz für den ganzen Bereich berechnet werden, in dem dieses Kraftgesetz gilt. Liegen diesem speziell die Polarisationswirkungen der beteiligten Moleküle zugrunde, so läßt sich nach London für das Potential dieser van der Waalschen Kraft ansetzen

$$(9) \quad \nu(r) - \nu_0 = -\frac{C}{r^6} = -\left(\frac{C_a}{r^6} - \frac{C_g}{r^6}\right),$$

wo C_a und C_g die van der Waalschen Konstanten für den angeregten und den Grundzustand bedeuten und meistens $C_a > C_g$ ist. Man erhält dann für die Intensitätsverteilung ein Gesetz der Form

$$(10) \quad I(\nu) \rightarrow k_\nu = \text{const.} (\nu - \nu_0)^{-3/2}.$$

Die Experimente zeigen nun einerseits (Abb. 6), daß ein Teil des Absorptionsverlaufs der verbreiterten Linie sich in befriedigender Weise mit der Beziehung (10) darstellen läßt, jedoch spektrale Lage und Ausdehnung dieser Bereiche für jedes Gas verschieden sind; andererseits zeigt sich im Falle des Hg-N₂ und des Hg-CO₂ (hier unter Hinzuziehung der Untersuchungen von Füchtbauer, Joos, Dinkelacker, vgl. u.) und annähernd auch für Hg-A, daß gleichzeitig nahe der Linienmitte der Intensitätsabfall Lorentzcharakter hat:

$$(11) \quad k_\nu = \text{const.} (\nu - \nu_0)^{-2}.$$

Bei Hg-O₂ ist dies nicht mit Sicherheit festzustellen.

Unsere und die Untersuchungen von Minkowski und Kuhn zeigen somit auf, daß zu einer Beschreibung des gesamten Verbreiterungsmechanismus es zweckmäßig erscheint, kleine Frequenzstörungen als durch schnell fliegende, große Störungen als durch nahe, ruhende Teilchen hervorgerufen anzusehen. Dann wird auch plausibel, warum das Übergangsgebiet von der einen Verteilung zur anderen dem jeweiligen Störgase eigentümlich ist: Bei gleicher Temperatur haben die Moleküle kleinsten Molekulargewichts, nämlich N₂ (mit 28), die größte mittlere Geschwindigkeit; daher erstreckt sich hier deren Einfluß am weitesten von der Linienmitte, ehe die Gültigkeit des $3/2$ -Potenzgesetzes einsetzt: 40 cm⁻¹. Bei A (mit 39,88) liegt diese Grenze schon früher: 25 cm⁻¹ und wäre für CO₂ (mit 44) etwa an derselben Stelle zu erwarten. Leider wird sie hier durch eine vorerst unerklärliche Besonderheit überdeckt (vgl. Abb. 3), an deren Realität angesichts der guten Reproduzierbarkeit nicht zu zweifeln ist. Außerdem stellen die von der $(\nu_0 - \nu)^{-1/2}$ -Verteilung

abweichenden Punkte zu den aus der Arbeit von Füchtbauer, Joos, Dinkelacker, Abb. 6 entnommenen, mit \times bezeichneten, einen denkbar guten Übergang her. Genau so gut schließt sich übrigens die in Abb. 5 derselben Arbeit dargestellte N_2 -Verbreiterung mit 50 Atm. (\otimes) unseren Meßpunkten in Abb. 3 an. Dabei durften jedoch nur die äußersten Flügel der Darstellungen benutzt werden und war an Stelle von $\nu_0 - \nu$ wegen der schon beträchtlichen Linienverschiebung infolge des 50fachen Druckes $\nu_{\max} - \nu$ zu setzen. Auf der kurzwelligen Seite ist der Anschluß allerdings nicht so gut. Für die Hg-Hg-Wechselwirkung ($Hg = 200,6$) hat man nun eine besonders starke Beschränkung der Geschwindigkeitsverbreiterung zugunsten einer Ausdehnung der Häufigkeitsverteilung bis sehr nahe an die Linienmitte, so daß die Übergangsstelle nicht mehr gefunden wurde. Wegen dieser Tatsache wurde es auch unmöglich, einen direkten Vergleich der Verbreiterung durch Stoß gleichartiger Atome mit der Fremddruckverbreiterung anzustellen.

Mittels der Voigtschen Gleichung für den Absorptionskoeffizienten

$$(12) \quad k_\nu = \frac{e^2 N d \cdot f \cdot \delta_{St.}}{2 m c \left[(\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\delta_{St.}}{2} \right)^2 \right]}$$

kann man aus dem $(\nu_0 - \nu)^{-2}$ -Abfall den optischen Stoßdurchmesser σ berechnen unter Umgehung der Halbwertsbreitenmessung, die hier nicht möglich ist, indem man in (12) Gl. (8) für die Halbwertsbreite einführt. Da immer nur in den Linienflügeln gemessen wurde, vereinfacht sich dann die Beziehung zu

$$(13) \quad k_\nu = \frac{e^2 n N d \cdot f \cdot \bar{\nu} \sigma^2}{2 m c (\nu_0 - \nu)^2}.$$

Hierin bedeuten e und m Ladung und Masse des Elektrons, c Lichtgeschwindigkeit und $f = 0,026$ die Oszillatorenstärke für die Linie 2537 Å. Geht man von Frequenzen zum Wellenzahlmaß in cm^{-1} über, so bekommt man aus (13) für

$$(14) \quad \sigma^2 = \frac{k_\nu}{n N d} (\nu_0^* - \nu^*)^2 \cdot \frac{2 m c^3}{e^2 f \bar{\nu}}.$$

Da in $\bar{\nu}$ bloß \sqrt{T} , also in σ sogar nur \sqrt{T} eingeht, konnte für \sqrt{T} der Mittelwert des benutzten Temperaturbereichs $\pm 6\%$ in $\bar{\nu}$ eingesetzt werden. Danach erhält man aus der langwelligen Lorentzschen Verbreiterung (Abb. 6) die in Tab. 1, Zeile 2, eingetragenen optischen Stoßdurchmesser; der für Hg-CO₂ ist unter Zuhilfenahme der aus Füchtbauer, Joos, Dinkelacker entnommenen Meßpunkte gewonnen, für Hg-A ist der Wert wegen des zu steilen Abfalls (Exponent $\approx -2,3$) als Mittelwert für den ganzen Bereich

bestimmt. Entsprechend der geringeren kurzwelligen Stoßverbreiterung erhält man aus dieser auch kleinere σ -Werte (Zeile 3) und, wie nach der obigen Bemerkung zu erwarten, als Mittel aus 2 und 3 für die Lorentzverbreiterung der ganzen Linie auch einen kleineren Stoßdurchmesser als von Weißkopf nach Messungen der ganzen Halbwertsbreite durch Füchtbauer, Joos, Dinkelacker berechnet¹⁾ wurde: Zeile 4 und 5²⁾. Zum Vergleich sind in Zeile 1 die gaskinetischen Durchmesser für innere Reibung mit angegeben. Da bei Hg-O₂ in dem gemessenen Bereich keine Lorentzgebiete gefunden wurden, sind hierfür keine σ -Werte angegeben.

Tabelle 1

	Stoßdurchmesser in Å für	Hg-N ₂	Hg-A	Hg-CO ₂
1	gaskinetisch aus innerer Reibung	3,3	3,15	3,35
2 {	optisch aus langwelliger Verbreiterung	8,6	10,3	10,8
3 {	optisch aus kurzwelliger Verbreiterung			
4	Mittelwert von 2 und 3	6,8	7,25	9,7
5 {	optisch aus Halbwertsbreite nach F., J., D. und Weißkopf	8,05	9,44	11,2

Die vollständige Form der Gl. (10) lautet nach Kuhn I und II

$$(15) \quad k_{\nu} = n N d \cdot \frac{2 \pi^2 e^2 f}{3 m c} \cdot \frac{C^{1/2}}{(\nu_0 - \nu)^{3/2}},$$

wo im Falle der Störung durch gleichartige Atome n durch N zu ersetzen ist. Sie kann dazu benutzt werden, aus den Bereichen der experimentellen Gültigkeit des $3/2$ -Potenzgesetzes für die verschiedenen Störgase

1. die van der Waalsschen Konstanten C zu bestimmen und mit den von Margenau³⁾ nach der Londonschen Theorie berechneten C -Werten zu vergleichen,

2. mittels dieser C -Werte und der Potentialgleichung (9) aus den Frequenzwerten, zwischen denen (9) gültig ist, die entsprechenden Kernabstände zu ermitteln und

3. mit den C -Werten nach der Weißkopfschen Beziehung zwischen C , $\bar{\sigma}$ und σ die Stoßdurchmesser zu berechnen,

1) V. Weißkopf, Phys. Ztschr. **34**. S. 1. 1933.

2) Anm.: Es erscheint hiernach nicht ausgeschlossen, daß die kurzwellige Verbreiterung über einen sehr großen Druckbereich (eine Zehnerpotenz und mehr) stärker als proportional der Zahl der störenden Teilchen wächst.

3) H. Margenau, Phys. Rev. **40**. S. 387. 1932.

4. die Größen der Verbreiterungen für die verschiedenen Störgase zu vergleichen.

Zu 1. Nach C aufgelöst wird aus (15), wenn man statt ν wieder Wellenzahlen ν^* einführt:

$$(16) \sqrt{C} = \frac{k_\nu}{nNd} (\nu_0^* - \nu^*)^{3/2} \cdot \frac{3mc^2}{e^2 f \cdot 2\pi^2} = \frac{k_\nu}{nNd} (\nu_0^* - \nu^*)^{3/2} \cdot 3,6 \cdot 10^{13};$$

danach entnimmt man aus Abb. 6 für

$$\text{Hg-Hg} \quad C = C_a - C_g = (5,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \\ (\text{nach Kuhn } 5,4 \cdot 10^{-32}),$$

$$\text{Hg-CO}_2 \quad C = C_a - C_g = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1},$$

$$\text{Hg-N}_2 \quad C = C_a - C_g = (0,106 \pm 0,02) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1},$$

$$\text{Hg-O}_2 \quad C = C_a - C_g = (0,052 \pm 0,01) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1},$$

$$\text{Hg-A} \quad C = C_a - C_g = (0,1 \pm 0,02) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$$

und man sieht, daß die drei letzten Werte um eine Größenordnung kleiner sind als die beiden anderen und zugleich als die theoretischen nach Margenau in Tab. 2. Im Fall des Hg-A kam Kuhn bereits zu folgendem Schluß:

Man kommt von der vorliegenden Diskrepanz frei, wenn man annimmt, daß die Potentialkurve für das angeregte Hg-Atom in zwei Quantenzustände aufgespalten wird, weil die Orientierung des Bahnmomentes $J = 1$ des Hg-Atoms im axialen Kraftfeld des Atom-paares Hg-A zwei Quantenzustände $\Omega = \pm 1$ und $\Omega = 0$ mit den statistischen Gewichten 2 und 1 erzeugt. Versieht man die zugehörigen van der Waalsschen Konstanten mit den entsprechenden Indizes: C_a^1 und C_a^0 , so gilt es als möglich, daß $C_a^1 < C_g$. Das bedeutet, daß im Gültigkeitsbereich der Polarisationskräfte die Übergänge von der Potentialkurve des Grundzustandes g zu derjenigen des angeregten a^1 für $\Omega = \pm 1$ Frequenzen $\nu > \nu_0$ entsprechen, so daß nur die Übergänge $g \rightarrow a^0$ ($\Omega = 0$) den langwelligen Flügel der Verbreiterung hervorrufen. Da diese aber nur $1/3$ der gesamten ausmachen, ist entsprechend in Gl. (16) n durch $n/3$ zu ersetzen, so daß man einen 9mal größeren C -Wert erhält, nämlich

$$\text{Hg-A} \quad C^0 = C_a^0 - C_g = (0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}.$$

Als wesentliche Stütze für diese Annahme kann man die Tatsache ansehen, daß sie schon früher von Kuhn und Oldenberg¹⁾ zur Deutung des Auftretens der zwei diffusen Hg-A-Banden auf dem kurzwelligen Linienflügel, der sogenannten Oldenberg-Banden, benutzt wurde. Als weiteres Argument für die Richtigkeit erachtet

1) H. Kuhn u. O. Oldenberg, Phys. Rev. 41. S. 72. 1932.

Kuhn den ziemlich weit ausgedehnten Gültigkeitsbereich des Geschwindigkeitseffekts im Vergleich zur Na-A-Verbreiterung. Er glaubt, dies daraus erklären zu können, daß gegenüber dem effektiven Druck des Argons gleich $\frac{1}{3}$ des gesamten Drucks im statistischen Effekt der Geschwindigkeitseffekt begünstigt sei, weil für diesen die Aufspaltung des angeregten Zustandes unmaßgeblich ist, so daß die Gesamtzahl der Atome hier wirken kann. Umgeklärt bleibt dabei aber noch, warum der Übergang von der einen Verteilung zur anderen sich mit so auffallender Schärfe einstellt.

Nimmt man die eingeführte Aufteilung in zwei Quantenzustände als zu Recht bestehend an, so muß sie natürlich auch für die Wechselwirkung des Hg mit anderen Teilchen aufrecht erhalten werden.

Im Falle des Hg-Hg hat C eine mit der Londonschen Theorie durchaus verträgliche Größe; London gibt für den Grundzustand an $C_g = 3,86 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$ (vgl. Tab. 2), so daß sich für den angeregten Zustand etwa $C_a = 9,1 \cdot 10^{-32}$ ergeben würde. In Anerkennung einer Aufspaltung dieses Zustandes muß man jetzt aber C_a , d. h. C , aus Beiträgen von Übergängen nach beiden angeregten Zweigen annehmen, also sowohl C_a^0 wie auch $C_a^1 > C_g$. Entsprechend der Verteilung der statistischen Gewichte auf die beiden Zweige gibt Kuhn für die Zusammensetzung die naheliegende Beziehung

$$(17) \quad \sqrt{C} = \sqrt{C_a - C_g} = \frac{1}{3} \sqrt{C_a^0 - C_g} + \frac{2}{3} \sqrt{C_a^1 - C_g}$$

an. Über die Deutung von (17) wird noch in 2. bei der Abgrenzung des Gültigkeitsbereichs des r^{-6} -Potentialgesetzes einiges zu sagen sein.

Bei der auffallenden Analogie zwischen der langwelligen Hg-A- und Hg-N₂-Verbreiterung, wobei auch der C -Wert der letzteren praktisch derselben Größe ist, ist es naheliegend, die Überlegungen für die erstere auf die zweite zu übertragen. Die Abwesenheit irgendeines experimentellen Merkmals bei der langwelligen Verbreiterung für bevorzugte Einstellungen der Molekülachse des N₂ zur Krafrichtung zwischen Hg und N₂ läßt es als berechtigt erscheinen, die Richtungen der N₂-Hanteln für die Wechselwirkung mit Hg in bezug auf die Polarisationswirkung als gleichwertig anzusehen, so daß der Effekt derselbe ist, wie wenn dem Hg ein Atom gegenübersteht; und dasselbe dürfte für O₂ und wohl auch für die gestreckte symmetrische Form des CO₂-Moleküls gelten. Wir nehmen daher für Hg-N₂ und H-O₂ an, daß $C_a^1 < C_g$ und erhalten entsprechend zu Hg-A:

$$\text{Hg-N}_2 \quad C^0 = C_a^0 - C_g = (0,95 \pm 0,2) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1},$$

$$\text{Hg-O}_2 \quad C^0 = C_a^0 - C_g = (0,47 \pm 0,1) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}.$$

Mit Hilfe der in Tab. 2 angegebenen theoretischen Werte für C_g^0 von Margenau kann man für Hg-A und Hg-N₂ die Größe C_a^0 bestimmen und ist daher in der Lage, wenn man aus dem Absorptionsverlauf die Gültigkeitsgrenzen r_1 und r_2 des r^{-6} -Potentialgesetzes ablesen kann, die Teile der Grundpotentialkurve und der unteren angeregten quantitativ zwischen r_1 und r_2 aufzuzeichnen.

Bei Hg-CO₂ hat man gemäß der Größe der statistischen Verbreiterung und ihr entsprechend der Größe des experimentellen C -Wertes anzunehmen, daß wie bei Hg-Hg die Übergänge zu beiden angeregten Zuständen zur langwelligen Verbreiterung beitragen.

Die nach diesen Gesichtspunkten aus den Messungen entnommenen C -Werte sind in Tab. 2 eingetragen ($C_{\text{gem.}}$), und mit ihrer Hilfe die C_a bzw. C_a^0 aus den theoretischen C_g -Werten berechnet:

Tabelle 2

	Hg-Hg	Hg-CO ₂	Hg-A	Hg-N ₂	Hg-O ₂	
$C_{\text{gem.}}$	5,3	1,6	0,9	0,95	0,47	} $10^{-32} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$
C_g^0	3,86	2,36	1,63	1,73	1,41	
C_a	9,2	3,96	—	—	—	
C_a^0	—	—	2,53	2,68	1,88	

Zu 2. Das Gebiet, in dem sich der Intensitätsabfall der langwelligen CO₂-Verbreiterung in befriedigender Weise durch das $(\nu_0 - \nu)^{-2}$ -Gesetz darstellen läßt, ist auffallend klein. Nach großen Frequenzabständen von der Linienmitte beobachtet man eine scharfe, ziemlich eindeutige Grenze bei $\nu_0 - \nu = 120 \text{ cm}^{-1} = 3,6 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$, hinter der die Intensität merklich schneller abnimmt. Ähnliches Verhalten zeigt sich nur noch einmal bei Hg-Hg, wo jedoch die Grenze nicht mit solcher Sicherheit angebbar ist: 100–200 cm^{-1} . Wäre, wie im Beispiel Hg-A, Hg-N₂ und Hg-O₂ nur ein Übergang für die langwellige statistische Verbreiterung verantwortlich, so wäre dieser Frequenzabstand, den wir mit $\nu_0 - \nu_1$ bezeichnen wollen, ohne weiteres als derjenige anzusehen, der nach dem Potentialgesetz den kleinsten Kernabstand $r_1 = \sqrt[6]{\frac{C}{\nu_0 - \nu_1}}$ bestimmt, bis zu dem dieses Gesetz gilt, d. h. bis zu dem die nach kleineren Abständen hin überwiegenden Abstoßungskräfte, die exponentiell anwachsen, noch nicht merklich werden. Aber auch hier kommt ihm noch dieselbe Bedeutung zu, denn entweder ist $C_a^1 - C_g$ von vergleichbarer Größe mit $C_a^0 - C_g$; dann muß bei der Frequenz, die dem Übergang $g \rightarrow a^1$ an der unteren Gültigkeitsgrenze r_1 entspricht, ein Sprung oder zumindest auffallendes Absinken im Intensitätsverlauf auf ein

Drittel da sein, was hier nicht zu bemerken ist. Oder es ist $C_a^1 - C_g \ll C_a^0 - C_g$, dann entspricht $r_1 = \sqrt[6]{\frac{C}{\nu_0 - \nu_1}} = 4,0 \text{ \AA}$ der Gültigkeitsgrenze des Potentialgesetzes. Dieser Wert ist, wie zu erwarten, nur etwas größer als der gaskinetische Durchmesser mit $\varrho = 3,35 \text{ \AA}$. Setzt man, wie in Abb. 5 und 6 geschehen, bei der Hg-Hg-Verbreiterung die Geradenabschnitte mit den Neigungen $\sim -1,5$ und $-1,75$, auf denen die Meßpunkte liegen, in das Gebiet der scharfen Hg₂-Banden fort, so schneiden sie sich etwa bei $100 \text{ cm}^{-1} = 3 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$. Nach dem eben Gesagten muß man diesem Punkt dieselbe Bedeutung zuschreiben wie im Falle Hg-CO₂. Man bekommt $r_1 = 5,1 \text{ \AA}$, während $\varrho = 3,4 \text{ \AA}$ ist (mit $\nu_0 - \nu_1 = 200 \text{ cm}^{-1}$ wird $r_1 = 4,5 \text{ \AA}$).

Bei Hg-N₂ beginnt eine merkliche Abweichung vom $3/2$ -Potenzgesetz, allerdings in anderer Weise, bei etwa 200 cm^{-1} , was zu $r_1 = 3,4 \text{ \AA}$ führt, d. h. verglichen mit $\varrho = 3,3 \text{ \AA}$, zu einer sehr viel weiter reichenden Gültigkeit im Vergleich zu Hg-Hg und Hg-CO₂, genau wie für Hg-A, wo Kuhn $r_1 = 3,26$ ($\varrho = 3,15$) angibt. Eine solche Grenze ist für Hg-O₂ aus den vorhandenen Aufnahmen nicht zu entnehmen. Nimmt man umgekehrt für Hg-O₂ zu $\varrho = 3,2$, $r_1 = 3,3 \text{ \AA}$ entsprechend den gefundenen Unterschieden zwischen ϱ und r_1 für die anderen Gase an, so sieht man, daß die Gültigkeitsgrenze auch erst bei $\nu_0^* - \nu^* = 1100 \text{ cm}^{-1}$ erreicht würde.

Nach kleineren Frequenzdifferenzen, also größeren Kernabständen, wird eine experimentelle Gültigkeitsgrenze des $(\nu_0 - \nu)^{-1/2}$ -Abfalls im Falle Hg-A und Hg-N₂ durch den weit ausgedehnten Lorentzabfall vorgegeben. Man findet zu

Hg-A mit $\nu_0^* - \nu^* = 25 \text{ cm}^{-1}$: $r_2 = 4,8 \text{ \AA}$ (Kuhn),

Hg-N₂ mit $\nu_0^* - \nu^* = 40 \text{ cm}^{-1}$: $r_2 = 4,45 \text{ \AA}$,

Hg-O₂ mit $\nu_0^* - \nu^* = 35 \text{ cm}^{-1}$: $r_2 = 4,1 \text{ \AA}$.

Ob diesen Kernabständen gleichzeitig die Bedeutung einer äußeren Gültigkeitsgrenze der van der Waalschen Anziehung zukommt, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Denn unvoreingenommenerweise möchte man erwarten, daß an einer allerdings bestimmten Frequenzstelle sich die statistische und die Lorentzverbreiterung überschneiden, so daß in einem gewissen Bereich um diese Stelle, in dem die Wirkungen vergleichbarer Größe sein müßten, diese sich auf beiden Seiten auch merklich superponieren müßten. Davon ist jedoch nichts festzustellen. Die Aussage muß also darauf beschränkt werden, daß mindestens bis zu diesen Kernabständen hin, die den Knickpunkten im Absorptionsverlauf entsprechen, das r^{-6} -Gesetz gilt.

Über die Ausdehnung der statistischen Verbreiterung bei Hg-CO₂ und Hg-Hg wurde das Notwendige bereits zu Beginn der Diskussion gesagt.

Zu 3. Eine weitere starke Stütze für die Annahme einer Aufspaltung der Potentialkurve für die Wechselwirkung des angeregten Hg-Atoms mit dem störenden Partner (Hg, A, N₂, O₂, CO₂) und die verschiedene Interpretation der zugehörigen C -Werte, die in Tab. 2 wiedergegeben sind, ist die Tatsache, daß nur mit diesen Größen aus der Weißkopfschen Beziehung zwischen C , \bar{v} und dem Wirkungsdurchmesser

$$(17a) \quad \sigma = \sqrt[5]{\frac{C}{\bar{v}}},$$

$$(17b) \quad \sigma = \sqrt[5]{\frac{2,35 \cdot C}{\bar{v}}} \text{ nach Kuhn,}$$

vernünftige Werte für σ herauskommen. Man bekommt nämlich auf diese Weise

$$a) \left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{Hg-Hg}} = 9,4 \text{ \AA} \\ \sigma_{\text{Hg-A}} = 4,52 \text{ \AA} \\ \sigma_{\text{Hg-N}_2} = 4,46 \text{ \AA} \\ \sigma_{\text{Hg-CO}_2} = 5,28 \text{ \AA} \\ \sigma_{\text{Hg-O}_2} = 4,0 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad b) \left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{Hg-Hg}} = 11,1 \text{ \AA} \\ \sigma_{\text{Hg-A}} = 5,4 \text{ \AA} \\ \sigma_{\text{Hg-N}_2} = 5,3 \text{ \AA} \\ \sigma_{\text{Hg-CO}_2} = 6,2 \text{ \AA} \\ \sigma_{\text{Hg-O}_2} = 4,65 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Der Unterschied der beiden Gleichungen liegt in der verschiedenen Definition des σ : Es ist nach Weißkopf derjenige Wechselwirkungsdurchmesser, also Kernabstand r , der die Phasenänderung $\varphi \approx 1$, nach Kuhn derjenige, der $\varphi \approx \pi$ im Verlaufe der Stoßzeit hervorruft. Die Größen sind in befriedigender Übereinstimmung mit den aus der kurzwelligen Lorentzschen Verbreiterung berechneten (vgl. Tab. 1).

Zu 4. Zur ursprünglichen Problemstellung, nämlich die Eigen- und Fremddruckverbreiterung mit der Fremddruckverbreiterung zu vergleichen, um so vielleicht Aufschluß über eine etwa vorhandene Verbreiterung durch Kopplung der Hg-Atome untereinander zu erlangen, muß folgendes gesagt werden:

Der frühe Beginn der statistischen Verbreiterung bei Hg-Hg nahe der Linienmitte: $\nu_0^* - \nu^* \approx 6 \text{ cm}^{-1}$ (d. h. $\lambda_0 - \lambda \approx 0,4 \text{ \AA}$) läßt sich so deuten, daß für die sehr schweren Hg-Atome die Voraussetzung der statistischen Theorie, nämlich die Teilchen als ruhend anzusehen, besonders gut erfüllt ist (mittlere Geschwindigkeit etwa 10 mal kleiner als bei Hg-Fremdgas). Daher könnte nur noch in nächster Nähe der Linienmitte ein Gebiet der Stoßverbreiterung auftreten, über deren Größe hier keine Aussage möglich ist. Auch kann im

untersuchten Bereich keine durch die Resonanzwechselwirkung oder Kopplung vieler Resonatoren miteinander erzeugte Verbreiterung wesentlich wirksam sein, da der Gang des Absorptionskoeffizienten durch die van der Waalssche Wechselwirkung nur zweier Atome bestimmt wird. Selbst wenn also in dem nicht erfaßten Gebiet bis $0,4 \text{ \AA}$ Abstand von λ_0 eine etwaige Kopplungsverbreiterung die Stoßverbreiterung sehr übertreffen sollte, kommt ihr im Hinblick auf die Gesamtverbreiterung nur eine sehr untergeordnete Rolle zu, wie auch von Weißkopf berechnet wurde.

Es sei bemerkt, daß auch Kuhn in seiner Arbeit II einen Vergleich zwischen der Hg-Hg- und der Hg-A-Verbreiterung angibt. Sowohl nach seinen eigenen, wie den hier vorliegenden Betrachtungen muß es aber als ungenügend angesehen werden, diesen Vergleich für eine einzige Frequenzstelle anzustellen ($\nu_0^* - \nu^* = 10 \text{ cm}^{-1}$), an der die Hg-Hg-Verbreiterung vom statistischen, die Hg-A-Verbreiterung vom Lorentztyp ist (selbst wenn man diese Typen als Grenzformen ein und desselben Verbreiterungsmechanismus ansieht). Davon abgesehen teilt er nicht mit, wie er den Vergleich durchgeführt hat. Nach unserem Gesichtspunkt der Reduktion des k_v auf ein absorbierendes und ein störendes Teilchen findet man aus seinen eigenen Werten $P = 7,68 \text{ mm}$ für Hg-Hg bzw. $P = 0,156 \text{ mm}$ und $p_0 = 660 \text{ mm}$ für Hg-A, für die die k_v gleich sein sollten, das Verhältnis $3,5 : 1$, statt wie von ihm angegeben $2 : 1$. Da aber dieses Verhältnis nach kleineren Frequenzen ständig abnimmt, nach größeren bis auf etwa das Doppelte wächst, kann ihm eben wegen der Verschiedenheit der Abfallgesetze nicht mehr Bedeutung zugeschrieben werden, als daß er nur ein rohes Maß für die Größenordnung ist. Diese übersieht man aber auch sofort vollständig für alle hier gemessenen Verbreiterungen aus der gemeinsamen Darstellung in Abb. 6. Man findet Maßzahlen als Mittelwerte für den ganzen untersuchten Bereich einfach als die Numeri der logarithmischen Ordinatendifferenzen verschiedener Abstände von der Linienmitte.

Führt man den Vergleich für den Bereich gleichen Intensitätsverlaufs aller Verbreiterungen, nämlich der statistischen, durch, so findet man die Verhältniszahlen

$$\frac{\text{Hg-Hg}}{\text{Hg-CO}_2} = 1,8, \quad \frac{\text{Hg-Hg}}{\text{Hg-A}} = 6,6, \quad \frac{\text{Hg-Hg}}{\text{Hg-N}_2} = 7,6, \quad \frac{\text{Hg-Hg}}{\text{Hg-O}_2} = 9,7.$$

Berücksichtigt man für die beiden letzten, daß der effektive Druck von A, N₂ und O₂ im statistischen Gebiet nur durch $n/3$ bewirkt wird, so werden die Verhältniszahlen für diese drei Fremdgase 2,2, 2,5 und 3,2.

b) Die kurzwellige Verbreiterung

Bei den Aufnahmen mit Fremdgaszusatz wird der Absorptionsverlauf auf der kurzwelligen Linienseite durch die auftretenden diffusen Banden bestimmt. Nur in nächster Nähe der Linienmitte geht der Abfall mit dem Quadrat der Frequenzdifferenz (außer Hg-Hg), wie die logarithmische Darstellung in Abb. 4b zeigt, die schon in a) zur Bestimmung von Stoßdurchmessern benutzt wurde.

Ob bei A und N₂ gemäß der Annahme $C_a^{-1} < C_g$ ein Gebiet des $3/2$ -Potenzabfalls sich an die Stoßverbreiterung anschließt, wie auf der langwelligen Seite, läßt sich wegen der Banden nicht prüfen. Es bleibt noch die Frage, wie diese zustande kommen und warum bei N₂- und O₂-Zusatz gerade nur eine solche auftritt.

Die Tatsache, daß die Banden auf der kurzwelligen Seite der Linie auftreten, macht die Annahme notwendig, daß sie Übergängen im ganzen Abstoßungsgebiet der Potentialkurven, d. h. sehr kleinen Kernabständen, zuzuschreiben sind¹⁾. Das Auftreten zweier Banden führte Kuhn und Oldenberg im Falle des Hg-A zu der schon genannten Annahme der Aufspaltung des angeregten Zustandes in zwei Energiestufen, die wir auf die Wechselwirkungen mit anderen Gasen übertragen haben. Daß Hg-N₂ nur eine Bande zeigt, erklärt man am ehesten mit der Annahme, daß in Wahrheit ebenfalls zwei da seien, die aber so dicht liegen, daß sie sich überdecken. Die außerordentliche Breite dieser Bande spricht sehr dafür. Bei O₂ muß man wegen der sehr geringen, aber sicher vorhandenen Ausprägung diese Frage offen lassen.

Im einzelnen geben wir die Deutung für das Zustandekommen in Anlehnung an die Überlegungen von Kuhn: Die Häufigkeit der Platzbesetzung auf der Grundpotentialkurve g wie der angeregten a nimmt für positive V mit kleiner werdendem Kernabstand r nach der Boltzmannverteilung ab. Nimmt man nun an, daß a früher in den Abstoßungszweig umbiegt als g , wie es meistens der Fall ist wegen des größeren Durchmessers des angeregten Atoms gegenüber seinem Grundzustand, so gibt es ein Abstandsgebiet Δr , in dem a merklich geringere Steigung als g hat, so daß die beiden Kurven sich nähern. Das bedeutet, daß kleinerem r auch eine kleinere Frequenzdifferenz entspricht. Das Abbild der Boltzmannverteilung wird daher in diesem Gebiet nach kleineren r eine Intensitätsabnahme nach abnehmenden Frequenzabständen sein, oder umgekehrt ausgedrückt, die Intensität, d. h. k , wächst tatsächlich mit

1) O. Oldenberg, Ztschr. f. Phys. 47. S. 184. 1928; 55. S. 1. 1929; H. Kuhn u. O. Oldenberg, Phys. Rev. 41. S. 72. 1932; H. Kuhn, II.

Entfernung von der Linienmitte. Dies findet aber seine Begrenzung dadurch, daß die gegenseitige Neigung der beiden Kurven mit abnehmendem Kernabstand immer geringer wird und die Besetzungsdichte immer schneller abfällt, so daß es wirklich zur Bildung eines Maximums kommen kann.

Dann ist es auch klar, daß die Lage der Maxima für jedes Zusatzgas charakteristisch sein muß. Auf quantitative Aussagen muß man jedoch verzichten. Nur folgendes verdient noch hervorgehoben zu werden. Kuhn (II) hatte bei Diskussion der Hg-Hg-Potentialkurven als wesentliches Argument für die Annahme $C_a^1 > C_g$ angegeben, daß nur eine äußerst geringe kurzwellige Verbreiterung existiert. Daß diese Tatsache aber nicht das Entscheidende sein kann, ersieht man am Beispiel des Hg-CO₂, wo ebenfalls $C_a^1 > C_g$ angenommen werden mußte und sogar eine außerordentlich starke kurzwellige Verbreiterung und zwei diffuse Banden auftreten. Dabei erscheint das von Kuhn gegebene qualitative Diagramm für den Hg-Hg-Potentialverlauf durchaus vernünftig, nur muß man wohl als das Wesentliche daran ansehen, daß g eine verhältnismäßig tiefe Mulde hat und erst bei sehr kleinen r in die Abstoßung umbiegt und damit zu der von Kuhn und Freudenberg¹⁾ schon bis etwa 3000 Å beobachteten langwelligen Absorption führt. Dagegen braucht man für Hg-CO₂ beide angeregten Kurven nur wesentlich flacher und früher in den Abstoßungszweig umbiegend denken, um für diesen ein hinreichend großes Gebiet von Übergängen $\nu > \nu_0$ für beide zu erhalten.

Endlich sei noch auf die außerordentliche Störungsfähigkeit der kurzwelligen Eigendruckverbreiterung hingewiesen, die schon in 3. e) am Beispiel des N₂-Zusatzes genannt wurde.

5. Zusammenfassung

Es wurde die Verbreiterung in den Flügeln der Hg-Resonanzlinie 2537 Å bei hohem Eigendruck des Hg-Dampfes und bei Zusatz von N₂, O₂ und CO₂ von 1–6 Atm. und bei A von 1 Atm. untersucht. Dabei ergab sich in allen Fällen der Absorptionskoeffizient proportional sowohl der Zahl der absorbierenden Hg-Atome wie auch der Zahl der störenden Teilchen. Hieraus folgt, daß die Verbreiterung allein durch die Wechselwirkung je eines Hg-Atoms mit je einem störenden Teilchen hervorgerufen wird, sei es durch Stoß im Sinne der Lorentzschen Theorie oder durch van der Waalsche Kräfte. Eine Kopplungsverbreiterung bei Störung durch gleichartige

1) H. Kuhn u. K. Freudenberg, Ztschr. f. Phys. 76. S. 38. 1932.

Atome könnte daher nur in nächster Nähe der Linienmitte existieren, so daß ihrer Bedeutung im Gegensatz zu Trumpy nur eine sehr untergeordnete Rolle für den ganzen Verbreiterungsmechanismus zuerkannt werden kann.

Die Einzelwechselwirkung gilt auch noch im Gebiet der diffusen Banden, die außer im Falle der reinen Hg-Hg-Verbreiterung auf der kurzwelligen Seite der Linie auftreten und deren spektrale Lage dem betreffenden Störgase eigentümlich ist. Für sie wurde gefunden bei

Hg-N ₂	$\lambda = 2529,7 \pm 1 \text{ \AA},$	
Hg-CO ₂	$\lambda_1 = 2525,2 \pm 0,5 \text{ \AA},$	$\lambda_2 = 2522,64 \pm 0,5 \text{ \AA},$
Hg-A	$\lambda_1 = 2531,9 \text{ \AA},$	$\lambda_2 = 2525,7 \text{ \AA}.$
Hg-O ₂	$\lambda_1 = 2531 \text{ \AA},$	

Nahe der Linienmitte wird bei Fremddruckverbreiterung der Absorptionsverlauf auf beiden Seiten durch Stoßverbreiterung bestimmt, aus der nach (14) die in Tab. 1 wiedergegebenen optischen Stoßdurchmesser ermittelt wurden.

Aus dem auf der langwelligen Seite sich anschließenden Gebiet der statistischen Verbreiterung mit $k_s \sim (\nu_0 - \nu)^{-2}$ wurden die von der Waalsschen Konstanten bestimmt (Tab. 2), ihre Bedeutung im Hinblick auf die Aufspaltung des angeregten Zustandes des Hg durchdiskutiert und mit ihnen ebenfalls optische Wirkungsdurchmesser errechnet.

Daß diese in befriedigender Übereinstimmung mit den aus der Stoßverbreiterung ermittelten stehen, sowie die dazu verwendeten C -Werte vernünftige Gültigkeitsgrenzen für das Londonsche r^{-6} -Potentialgesetz ergeben und gleiche Größenordnung wie die theoretischen C -Werte haben, kann als gute Rechtfertigung für die unterschiedlichen Annahmen für die C_a^1 und C_a^0 bei den verschiedenen Störgasen betrachtet werden.

Diese Arbeit wurde in der Zeit von September 1935 bis Dezember 1937 im Zweiten Physikalischen Institut Göttingen ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Joos, möchte ich für die Anregung dazu, sowie die Bereitstellung der Mittel und stete Förderung herzlich danken. Für wertvolle Hilfe danke ich auch Herrn Dr. K.-H. Hellwege bestens.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität, Juni 1938.

(Eingegangen 1. Juli 1938)

Beitrag zur Methode der Linienumkehr**Von Hans-Joachim Hübner**

Es wird ein Weg aufgezeigt, wie unter Beibehaltung der üblichen kontinuierlichen Strahler, unter Verzicht auf Einstellen des Verschwindens der Linie, durch Helligkeitsmessungen extrapolatorisch die Umkehrtemperatur erhalten werden kann und somit eine Messung von Umkehrtemperaturen, die höher als die schwarze Temperatur der umkehrenden Strahlung sind, möglich ist.

Die Messung der Umkehr einer Emissionslinie, die auf dem Grundzustand endet, ergibt im speziellen bei einer Flamme oder einem anderen Verbrennungsvorgang, z. B. bei der Verbrennung des Bronnstoff-Luftgemisches im Zylinder eines Motors, die Temperatur der Flamme oder des Verbrennungsvorganges unter der Voraussetzung, daß die untersuchten Strahler Temperaturstrahler¹⁾ sind. Darüber hinausgehend ergibt nach den Überlegungen von H. Kohn²⁾ der Umkehrversuch ganz allgemein für jeden gasförmigen Strahler beliebiger Anregungsart eindeutige Aussagen über den Anregungsprozeß und in Verbindung mit Intensitäts- und Dampfdruckmessungen die Übergangswahrscheinlichkeit des betrachteten Überganges³⁾. Eingeschränkt wird jedoch die Bedeutung der Umkehrmethode durch die Tatsache, daß die schwarze Temperatur der Strahlung der umkehrenden Lichtquelle, z. B. des positiven Kraters einer Bogenlampe, die obere Grenze für die durch Umkehr zu messenden Flammen- oder Anregungstemperaturen bildet. Man kann diese obere Grenze

1) Literatur: Übersicht hierzu vgl. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik, 11. Aufl., II, 2, 1. Teil, 25. Kap., § 10b, S. 1462ff., Braunschweig 1929. Neuere Anwendungen der Umkehrmethode zu Temperaturmessungen an Verbrennungsvorgängen: E. Griffiths u. J. H. Awwberry, Proc. Roy. Soc. London **123**. Ser. A, S. 401. 1929; A. E. Hershey, Ind. Eng. Chem. **24**. S. 867. 1932; A. E. Hershey u. R. F. Paton, Engineering Experiment Station, Bull. Nr. 262, Okt. 1933, Univ. of Ill., Urbana, Ill.; H. H. Lurie u. G. W. Sherman, Ind. Eng. Chem. **25**. S. 404. 1933; S. S. Watts u. B. J. Lloyd-Evans, Proc. Phys. Soc. **46**. S. 444. 1934 u. Engineering **139**. S. 48. 1935; G. M. Rassweiler u. L. Withrow, Journ. Soc. Autom. Eng. **36**. S. 125. 1935; B. Lewis u. A. v. Elbe, Engineering **140**. S. 203. 1935.

2) H. Kohn, Phys. Ztschr. **29**. S. 49. 1928; ebenda **33**. S. 957. 1932.

3) G. Kurz, Ann. d. Phys. [5] **31**. S. 473. 1938; M. J. Druyvesteyn, Physica **1**. S. 14. 1933; F. L. Mohler, B. S. Journ. Research Pap. **9**. S. 493. 1932; ebenda **16**. S. 227. 1936.

bedeutend weiter hinaufschieben, wenn man als umkehrende Lichtquelle einen diskontinuierlichen Strahler, z. B. ein Entladungsrohr benutzt, der die gleiche Linie wie die zu untersuchende emittiert, nur stärker verbreitert und höher angeregt, nachdem man die schwarze Temperatur jener umkehrenden Strahlung an der interessierenden Wellenlänge pyrometrisch bestimmt hat.

Im folgenden soll ein Weg aufgezeigt werden, wie auch unter Beibehaltung der üblichen kontinuierlichen Strahler, also z. B. des positiven Kraters, unter Verzicht auf Einreglung auf die „Umkehr im engeren Sinne“, also Verschwinden der Linie im kontinuierlichen Spektrum, durch Helligkeitsmessungen extrapolatorisch die Umkehrtemperatur erhalten werden kann und somit eine Messung von Umkehrtemperaturen, die höher z. B. als die schwarze Temperatur der Kraterstrahlung sind, möglich ist.

Das übliche Verfahren der Umkehrmessung besteht bekanntlich in einem Vergleich zwischen der *Helligkeit* der kontinuierlichen schwarzen Strahlung *allein in der Umgebung der Linie* und der *Helligkeit*, die von der *Linie* und der kontinuierlichen *Strahlung am Ort der Linie* zusammen erzeugt wird. Das photometrische Einstellkriterium ist hier das gleiche wie bei fast jeder subjektiven Gleichheitsphotometrie gleichfarbiger Lichter: Das Verschwinden der Trennungslinie zwischen den Photometerfeldern, hier also das Verschwinden der Linie in der kontinuierlichen Umgebung. Verwendet man jedoch an Stelle dieses subjektiven Verfahrens die Methoden der objektiven Photometrie, so besteht keine Veranlassung mehr, den Punkt der „Umkehr im engeren Sinne“ direkt aufzusuchen. Vielmehr läßt sich dieser Umkehrpunkt aus einer Reihe von Messungen, theoretisch genügen zwei, finden, bei denen dieser Helligkeitsvergleich bei Abstufung der einfallenden kontinuierlichen schwarzen Strahlung in bekannten Verhältnissen vorgenommen wird. Damit ist man aber auch von der eingangs aufgeführten Einschränkung frei, daß die schwarze Temperatur der Strahlung der umkehrenden Lichtquelle die obere Grenze für die zu messenden Umkehrtemperaturen sei. Diese obere Grenze gilt nur für die Methode der Gleichheitsphotometrie, für jedes andere Meßverfahren gilt sie nicht.

Zur quantitativen Formulierung dieser Überlegung werde die Helligkeit angesetzt, die auf dem Spektrographenspalt von der umzukehrenden Linie mit der Wellenlänge λ und der Strahlung der umkehrenden Lichtquelle im Bereich der Linie erzeugt wird.

$$(1) \quad \overset{*}{E}(\lambda, T, T_0) = J(\lambda, T_0) + E(\lambda, T) - J(\lambda, T_0) \cdot A(\lambda, T).$$

Dabei bedeuten:

$\dot{E}(\lambda, T, T_0)$ = Helligkeit auf dem Spalt a. d. Wellenlänge λ ,
 $J(\lambda, T_0)$ = Schwarze Strahlung der bekannten Temperatur T_0
 a. d. Wellenlänge λ ,

$E(\lambda, T)$ = Strahlung der Flamme mit der unbekannten Temperatur T a. d. Wellenlänge λ ,

$A(\lambda, T)$ = Absorptionsvermögen der Flamme bei der unbekannten Temperatur T a. d. Wellenlänge λ .

Nur wenn $\dot{E}(\lambda, T, T_0) = J(\lambda, T_0)$ ist, dann ist „Umkehr im engeren Sinne“, d. h. Verschwinden der Linie auf dem kontinuierlichen Spektrum erreicht; sonst ist die Linie heller bzw. dunkler als ihre Umgebung. Bezieht man nun die Helligkeit $\dot{E}(\lambda, T, T_0)$ auf die einfallende Strahlung $J(\lambda, T_0)$, setzt also $\dot{E}(\lambda, T, T_0) = \alpha \cdot J(\lambda, T_0)$, und führt man die „Umkehr“ dadurch aus, daß man bei konstanter Temperatur T_0 der umkehrenden Lichtquelle die Intensität und damit die Temperatur der einfallenden schwarzen Strahlung durch passend gewählte optische Abschwächer auf den Bruchteil $\beta \cdot J(\lambda, T_0)$ einreguliert, so kann man Gl. (1) folgendermaßen schreiben:

$$(2) \quad \alpha \cdot J(\lambda, T_0) = \beta \cdot J(\lambda, T_0) + E(\lambda, T) - \beta \cdot J(\lambda, T_0) \cdot A(\lambda, T)$$

oder

$$(3) \quad (\alpha - \beta) J(\lambda, T_0) = E(\lambda, T) - \beta \cdot J(\lambda, T_0) \cdot A(\lambda, T);$$

$$(3a) \quad \alpha - \beta = \frac{E(\lambda, T)}{J(\lambda, T_0)} - \beta \cdot A(\lambda, T).$$

Im Fall der Umkehr gilt aber: $\alpha - \beta = 0$; daher

$$(4) \quad \frac{E(\lambda, T)}{A(\lambda, T)} = \beta_0 \cdot J(\lambda, T_0) = J(\lambda, T).$$

Dabei ist β_0 derjenige β -Wert, bei dem die „Umkehr im engeren Sinne“ eintritt.

Nach Gl. (3a) ist der Helligkeitsunterschied $\alpha - \beta$ zwischen der Helligkeit des der Linie benachbarten Kontinuums und der Helligkeit von Linie + Kontinuum linear abhängig von dem Vielfachen β der einfallenden schwarzen Strahlung $J(\lambda, T_0)$. Trägt man also $\alpha - \beta$ über β auf, so erhält man eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der β -Achse die Umkehrhelligkeit $\beta_0 \cdot J(\lambda, T_0)$ und damit auch die gesuchte Umkehrtemperatur T ergibt. Dieses Vorgehen zur Bestimmung der Umkehrtemperatur ist in ähnlicher Weise von H. Kohn (a. a. O. 1932) angegeben worden. Fernerhin ergibt sich die Gesamtabsorption der untersuchten Linie $A(\lambda, T)$ als Steigung dieser Geraden.

Die Gl. (3a) zeigt aber auch gleichzeitig den Weg zur Bestimmung der Umkehrtemperatur von Linien auf, die für alle experimentell zu verwirklichenden Werte von β , nämlich $\beta \leq 1$, hell auf dem kontinuierlichen Spektrum erscheinen, also in üblicher Bezeichnung nicht umkehrbar sind. Man hat nämlich nur für verschiedene bekannte Werte von β den Helligkeitsvergleich zwischen der Helligkeit von Linie + Kontinuum und der Helligkeit des benachbarten Kontinuums auszuführen, $\alpha - \beta$ als Funktion von β aufzuzeichnen, wie üblich eine Gerade durch die Meßpunkte zu legen und den Schnittpunkt dieser Geraden mit der β -Achse aufzusuchen, der dann wiederum die Umkehrhelligkeit angibt. Das so gefundene β_0 ist jetzt verständlicherweise größer als 1.

Eine kurze Abschätzung der so noch zu bewältigenden Umkehrtemperaturen weist auf die Bedeutung dieses Verfahrens hin. Nimmt man für die Temperatur der Strahlung des Kraterbildes am Ort der zu untersuchenden, also umzukehrenden Lichtquelle für die Wellenlänge $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ die plausible Größe von 3750° K an ($\beta = 1$), so erhält man unter Zugrundelegung der Wienschen Spektralgleichung die Werte der Tab. 1

Tabelle 1

Abhängigkeit der Umkehrtemperatur T_u von den β_0 -Werten

β_0	T_u
2	etwa 4200° K
4	" 4850° K
6	" 5200° K
10	" 5850° K

Der Gang einer Messung ist nach dem Vorstehenden folgender: Zuerst werden etwa vier neutrale optische Abschwächer mit den ungefähren Durchlässigkeiten 0,4, 0,2, 0,1, 0,05% an der interessierenden Wellenlänge möglichst genau geeicht. Sie dienen zur Erzeugung der Intensitätsstufen β_2 bis β_5 und werden nacheinander vor das Objektiv gesetzt, welches den Krater in die umzukehrende Lichtquelle abbildet. Als Intensitätsstufe $\beta_1 = 1$ wird zweckmäßigerweise die ungeschwächte Strahlung des Kraterbildes am Ort der umzukehrenden Lichtquelle verwendet. Dann bestimmt man α_1 , indem man die Helligkeit, die von der Linie und der ungeschwächten Kraterstrahlung am Ort der Linie herrührt, vergleicht mit der Helligkeit des Kraters in der Nachbarschaft der Linie. Die weiteren Größen α_2 bis α_5 erhält man durch Messung der Helligkeitsänderung

am Ort der Linie, wenn die Kraterstrahlung durch die Abschwächer auf die genau bekannten Bruchteile β_2 bis β_5 herabgesetzt wird. Abgesehen von dem ersten Meßvorgang, der die Größe α_1 liefert, sind die weiteren vier Messungen Bestimmung einer Helligkeitsänderung. Für solche Untersuchungen eignen sich vornehmlich photoelektrische Kompensationsmethoden, da diese am genauesten kleine Änderungen in der Intensität festzustellen gestatten.

Die experimentelle Prüfung der geschilderten Methode war bereits in Angriff genommen; die Versuche mußten jedoch vor ihrer endgültigen Durchführung wegen Wechsels des Beschäftigungsortes abgebrochen werden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Versuche durch Leihgaben gedankt.

Braunschweig, Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring,
Institut für Motorenforschung, den 10. Juli 1938.

(Eingegangen 15. Juli 1938)

Die Frage der Impulsübertragung bei der Ionisierung durch Kanalstrahlen¹⁾

Von Rudolf Koops

(Mit 5 Abbildungen)

1. Problemstellung und Ziel der Arbeit

Bei den Problemen der Anregung und Ionisation durch Kanalstrahlen stößt man auf die Frage, ob neben Anregung und Ionisation des Atoms sowie Impulsübertragung an das losgelöste Elektron auch noch an den Atomrest Impuls übertragen wird. Die Annahme einer Impulsübertragung ist berechtigt, da nach Messungen von Gerthsen²⁾ die Energie, die zur Bildung eines Ionenpaares nötig ist, ungefähr zweimal so groß ist wie der theoretisch zur Ionisation benötigte Energiebetrag.

Eine Untersuchung dieser Frage ist von W. Wien³⁾ gemacht worden. W. Wien versuchte, die Geschwindigkeit der gestoßenen und dabei angeregten Atome in einer Verschiebung der emittierten Linien durch Dopplereffekt zu finden. Die Versuche ergaben, daß die Geschwindigkeit kleiner ist als 2% der errechneten. Die Messungen wurden an Quecksilber gemacht, das durch Jod-Kanalstrahlen von 13 kV Energie angeregt wurde.

Der günstigste Fall für eine solche Untersuchung ist der, daß stoßendes und gestoßenes Teilchen die gleiche Masse haben. Die Untersuchungen von Wien beschränken sich auf die Feststellung, daß die angeregten Atome keine Geschwindigkeit nach dem Stoß haben.

In der vorliegenden Arbeit wurde diese Frage der Impulsübertragung bei Ionisation durch Kanalstrahlen untersucht.

Das Einzige, was man in diesem Fall messen kann, ist die Zahl der entstehenden Ionenpaare. Man schießt ein Teilchen bestimmter Energie in ein Gas, dieses gibt seine Energie in kleinen Energiebeträgen ab, bis es thermische Geschwindigkeiten erreicht hat, und man mißt die gebildeten Ionen. Macht man das bei zwei Gasen, die sich nur durch ihre Massen unterscheiden, sonst aber in allen Eigenschaften gleich sind, so müßte beim Vorhandensein von Impulsübertragung sich eine Differenz in der Ionenzahl herausstellen. Solche Gase liegen in den Wasserstoffisotopen vor. Um einen großen Effekt zu bekommen, müssen die Stoßpartner möglichst gleiche Masse haben. Man schießt also mit Protonen oder Deuteronen in leichten und schweren Wasserstoff.

2. Versuchsanordnung

Die Gesamtanordnung ist in Abb. 1 dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben.

1) D 7.

2) Chr. Gerthsen, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 657. 1930.

3) W. Wien, Ann. d. Phys. [4] 43. S. 955. 1914.

a) Das Kanalstrahlrohr

Die Protonen- bzw. Deuteronenquelle war ein Kanalstrahlrohr, das mit ungeglätteter, durch Einweggleichrichtung gewonnener Hochspannung von 20—65 kV betrieben wurde. Die Anode des Rohres (ein ausgebrauchtes Metalixventil der Firma Röntgen-Müller, Hamburg) wurde zwecks größerer Belastbarkeit durch einen kräftigen Luftstrom gekühlt. Die Gaszufuhr wurde mit einem elektrisch geheizten

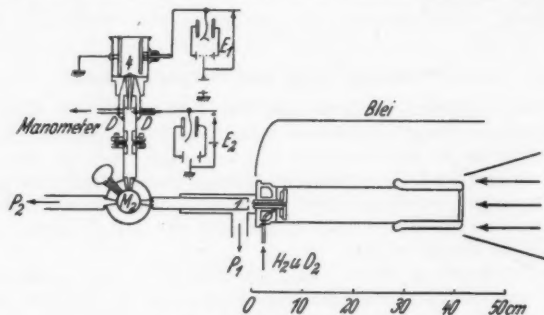


Abb. 1. Gesamtanordnung

Palladiumröhrchen geregelt und erfolgte, nicht wie üblich auf der Anodenseite des Rohres, sondern hinter der pilzförmig ausgebildeten Kathode. Diese Anordnung hatte zwei Vorzüge:

Erstens: Die Regelung der Zufuhr konnte während des Betriebes erfolgen, ohne Verwendung eines hochspannungsisierten Transformators zur Heizung des Palladiumröhrchens.

Zweitens: Durch die pilzförmige Kathode (Abb. 1) ist der Kathodenfall weit entfernt vom äußeren Teil des Kathodenkörpers, so daß die Gefahr eines Durchschlages des Rohres nach außen nicht besteht.

Der Kathodenkörper war wassergekühlt und trug den Kanal von 2 mm Durchmesser und 70 mm Länge.

b) Die Monochromatisierung (vgl. Abb. 1)

Aus dem Kanalstrahl wurde durch ein Blendensystem 1, 2 ein paralleles Bündel ausgeblendet. Dieses wurde in einem homogenen Magnetfeld M aufgespalten und durch ein zweites Blendensystem 3, 4, das die Richtung von 90° zur ursprünglichen Strahlrichtung festlegte, der eigentlichen Meßanordnung zugeführt¹⁾. Aus den Blendendurchmessern (1 mm) und den Abständen der Blenden (20 cm, 21 cm) läßt sich die Auflösung der Anordnung berechnen und, wenn man

1) Blende 3, die oberhalb des M in Abb. 1 sitzt, ist in der Abbildung nicht bezeichnet.

das magnetische Feld H kennt, die Geschwindigkeit der Teilchen bestimmen.

α) Die Auflösung. Es sei ϱ Krümmungsradius der Bahn, R Radius des Magnetfeldes, φ der Winkel zwischen der Achse des Kanalstrahlrohres und der Achse der Meßanordnung (90°), dann ist $\varrho = \frac{m \cdot v}{H \cdot e}$ und aus der Geometrie: $\varrho = R \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2} = R \cdot 1 = 2,58 \text{ cm.}$

Durch Differentiation:

$$\Delta \varrho = \frac{R}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} \Delta \varphi = 2,58 \cdot 0,0097,$$

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = \frac{\Delta v}{v} = 0,01 = 1\%.$$

Dabei ist $\Delta \varphi$ die Öffnung des Kanalstrahlbündels. Es ergibt sich also, daß die die letzte Blende verlassenden Teilchen auf $\pm 0,5\%$ homogen sind.

β) Die Geschwindigkeitsbestimmung durch Ausmessen des Magnetfeldes. Der Polabstand des Magneten betrug 2 mm und das Feld war durch einen Schliff von 5 mm Durchmesser zugänglich. Es mußte daher eine besonders kleine Wismutspirale gebaut werden. Der zweite Widerstand der Meßbrückenanordnung wurde aus Kupferdraht mit auf die Spirale gewickelt. Damit erreichte man eine erhebliche Kompensation der thermischen Widerstandsänderung. Die Eichung erfolgte über einen zweiten Magneten mit einer Wismutspirale von Hartmann und Braun und mit einer Probespule. Die Eichungen stimmten gut überein.

Die Reproduzierbarkeit des Feldes durch den Magnetisierungsstrom bedingte die Genauigkeit dieser Geschwindigkeitsbestimmung. Obgleich das Feld immer auf dem oberen Ast der Hysteresisschleife eingestellt wurde, konnte bei niedrigen Feldern keine größere Reproduzierbarkeit als $\pm 5\%$ erreicht werden. Sobald man ins Gebiet der Sättigung kam, war die Genauigkeit $\pm 1\%$. Diese verhältnismäßig grobe Geschwindigkeitsbestimmung genügte vollständig, da sie in die eigentlichen Messungen nicht einging.

Aus der letzten Blende dieser Anordnung treten also Teilchen aus, für die $\frac{m}{e} \cdot v = \text{const}$ gilt. Nach Döpel¹⁾ besteht der Kanalstrahl vorwiegend aus H^+ und H_2^+ . Beim Eintritt in die Ionisationskammer wird sich das Verhältnis von H^+ zu H_2^+ ändern. Man hat also in der Meßanordnung ein Gemisch von Teilchen, deren Geschwindigkeiten sich wie 1 : 2 und deren Energien sich wie 1 : 4 verhalten.

1) R. Döpel, Ann. d. Phys. 76. S. 1. 1925.

c) Die Meßanordnung

Die Meßanordnung setzte sich aus zwei Teilen zusammen, der Ionisationskammer und der Dosierungsvorrichtung für den Kanalstrahlstrom.

a) Die Ionisationskammer. Die Bauart der Ionisationskammer ist in Abb. 2 zu sehen. Es wurde als Feld zur Entfernung der

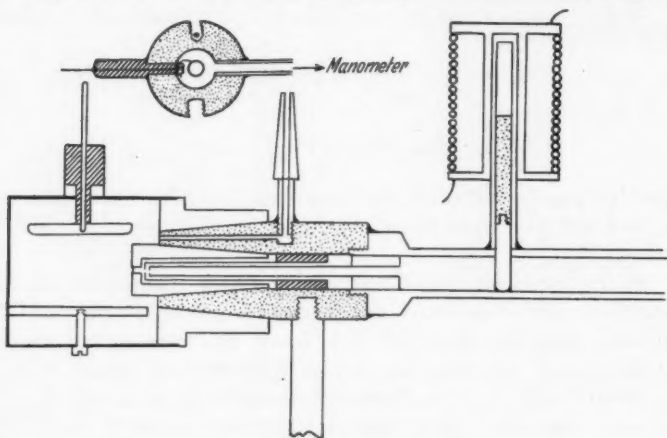


Abb. 2. Die Ionisationskammer

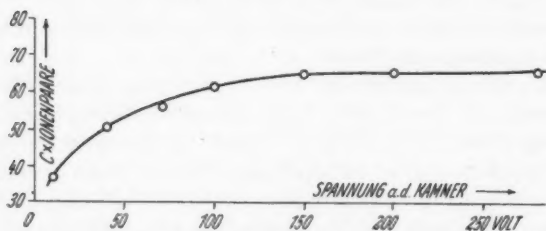


Abb. 3. Charakteristik der Ionisationskammer

gebildeten Ionen und Elektronen das eines Plattenkondensators gewählt, der weit genug war, um auch am Häutchen gestreute Teilchen nicht abzufangen. Die Saugspannung war 200 Volt. Wie die Charakteristik der Kammer zeigt (Abb. 3), liegt sie über der Sättigungsspannung. Dies ist wichtig, da bei einer ersten Form der Kammer, bei der die eine Elektrode ein Ring, die andere eine Halbkugel war, Rekombination eintrat, die den gemessenen Effekt vollständig verdeckte. Diese Rekombination wurde erst bei Saugspannungen von 300—350 Volt so gering, daß der Effekt meßbar

war. Bei diesen Spannungen war in dem stark inhomogenen Feld bereits Stoßionisation vorhanden. Diese Kammer wurde daher nur zur Bestimmung des Sättigungsdruckes und einer Reichweite verwendet, da hierbei die Rekombination nicht störte.

Die Ionisationskammer war gegen das Hochvakuum durch ein dünnes doppeltes Zelluloidhäutchen von etwa $80\text{ }\mu$ abgeschlossen. Das Häutchen wurde mit Paraffin über die Öffnung eines Schliffes gekittet. Der Durchmesser der Öffnung betrug $1,5\text{ mm}$. Da die ganze Ionisationskammer als Schliff ausgebildet war, konnte das Häutchen in 3–5 Min. erneuert werden. Dies war wichtig, da jedes Stehenlassen der Apparatur unter Atmosphärendruck ein längeres Sauberpumpen bedingte und eine Erneuerung der Häutchen bei den größeren Geschwindigkeiten täglich nötig war. In dem Häutchen werden die Kanalstrahlen gebremst und zum Teil die Molekeln zerspalten. Um die Energie der Teilchen zu kennen, mit der sie in die eigentliche Ionisationskammer eintreten, muß die Bremsung berücksichtigt werden. Eckardt¹⁾ und Reusse²⁾ haben den Geschwindigkeitsverlust von H-Kanalstrahlen im Bereich von 4–55 kV gemessen. Danach nehmen die Energieverluste bei gleicher Foliendicke mit zunehmender Primärenergie linear zu.

$$E = a \cdot E_0.$$

Die Konstante a wurde aus den Messungen von Eckardt und Reusse berechnet und auf die Häutchendicke von $80\text{ }\mu$ extrapoliert. a ist etwas verschieden für verschiedene E_0 . Die Abhängigkeit von a von E_0 wurde ausgerechnet und die entsprechenden Werte einer Kurve entnommen.

Die Gase D_2 und H_2 wurden durch elektrisch geheizte Palladiumröhrchen in die Ionisationskammer eingelassen. Da das Gesamtvolumen klein gehalten war, konnte das Auswechseln der Gase in 3–5 Min. erfolgen, wobei die gesamte Anordnung im Betrieb blieb. Der Druck in der Kammer wurde an einem weiten Manometer mit einem Kathetometer abgelesen und konnte auf $0,1\text{ mm}$ genau eingestellt werden bei einem Kammerdruck von 24–33 mm Hg. Es erwies sich, daß die Einstellung des gleichen Druckes nicht kritisch war, da oberhalb des Sättigungsdruckes gearbeitet wurde und Rekombination nicht eintrat. Das D_2 wurde in einer Nebenapparatur aus D_2O elektrolytisch gewonnen.

β) Die Dosierungsvorrichtung. Eine Dosierung des Kanalstrahlstromes war unbedingt nötig, um genaue Relativmessungen zu machen.

1) A. Eckardt, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 401. 1930.

2) W. Reusse, Ann. d. Phys. [5] 15. S. 256. 1932.

Die Betriebsdaten des Rohres sind nie so konstant zu halten, daß man zeitlich dosieren könnte. Es wurde daher ähnlich wie in früheren Arbeiten von Gerthsen und Eckardt die letzte Blende des zweiten Blendensystems als Faradayaufgeladung ausgebildet, so daß der Teil des Kanalstrahls, der auf den Blendenrand trifft, gemessen wird (vgl. Abb. 2, oben). Da der Anteil, der durch die Blende geht, in konstantem Verhältnis zu der Zahl der geladenen Teilchen, die auf den Blendenrand treffen, steht, so ist eine Dosierung möglich. Man läßt den Kanalstrahl so lange fließen, bis sich der Dosierungskäfig auf ein bestimmtes Potential aufgeladen hat. Dieses Verhältnis von Teilchenzahl zu geladenen Teilchen ist abhängig (durch Umladung) vom Restdruck in der Apparatur. Der Restdruck aber ändert sich dauernd durch Gasausbrüche, Fettdämpfe, Pumpgeschwindigkeit usw. Diese Unsicherheit legte die Meßmethodik fest. Es wurde abwechselnd in die Kammer H_2 und D_2 eingefüllt und mit möglichst kleinen Zwischenpausen die Gesamtionisation gemessen. Die Darstellung dieser Werte als Funktion der Zeit ergaben zwei parallele Kurven, deren Abstand den gesuchten Meßwert darstellte. Da der Abstand im günstigsten Falle 12% der Gesamtionisation betrug, machte sich eine stetige Änderung der Gesamtionisation durch falsche Dosierung kaum bemerkbar. Die Unterbrechung des Kanalstrahlstromes erfolgte durch eine elektromagnetisch betätigte Klappe zwischen Blende 3 und 4 (vgl. Abb. 2 rechts).

γ) Die elektrische Meßanordnung. Der Strom auf den Dosierungskäfig wurde mit einem Wulffschen Einfadenelektrometer E_1 in Abb. 1 in Aufladeschaltung gemessen; der Strom in der Ionisationskammer mit einem Edelmann-Elektrometer E_2 , dessen Ladungsempfindlichkeit durch Kondensatoren verändert werden konnte.

Da Sekundärelektronen an den Blendenrändern vor dem Dosierungskäfig ausgelöst wurden, bekam dieser eine negative Vorspannung. Die Empfindlichkeit der Elektrometer änderte sich mit der Zeit etwas. Sie wurden daher zwischen den Messungen nachgeeicht.

δ) Vakuumverhältnisse. Das Vakuum wurde durch zwei Quecksilberdiffusionspumpen aufrecht erhalten. Hinter der Kathode pumpte eine große dreistufige Stahlpumpe P_1 , an der Ablenkammer das kleinste Modell der Leybold-Stahlpumpen P_2 . Das Vakuum wurde mit einem Moser-Manometer vor dem Häutchen gemessen. Der Druck betrug dort 10^{-4} mm Hg. Die Pumpleitungen und die Leitung zum Manometer wurden mit flüssiger Luft gekühlt.

ε) Justierung. Die Justierung der Apparatur erfolgte optisch in der Achse des Kanalstrahlrohres. Zur Justierung des Meßteils wurde an die Stelle des Häutchens ein Willemit-Schirm gekittet

und durch Anziehen der Schrauben D (vgl. Abb. 1) die Meßkammerachse in den Kanalstrahl gebracht.

1) Der Meßvorgang. Der Meßvorgang ergibt sich aus den oben angeführten Eigenschaften der Apparatur. Nach dem „Einlaufen“ wurde abwechselnd in je 10 Messungen die Gesamtionisation in H_2 und D_2 gemessen. Um den kleinen Gang von etwa 2% je Stunde in der Elektrometerempfindlichkeit auszugleichen, wurden die Meßpunkte als Funktion der Zeit aufgetragen und mittels der so entstandenen Kurven die hintereinander ausgeführten Messungen auf gleiche Zeit bezogen.

Diese Meßreihen wurden für verschiedene Magnetfelder sowohl für H^+ als auch für D^+ durchgeführt. Dabei wurden die Betriebsdaten des Rohres weitgehend geändert (damit auch die Aufladezeiten) und die Daten der Ionisationskammer innerhalb der zulässigen Grenzen variiert, um eventuelle „Apparatureigenschaften“ zu finden. Diese Änderungen hatten keinen Einfluß auf die Meßresultate.

3. Ergebnisse

a) Protonen, in schweren und leichten Wasserstoff geschossen

Abb. 4 gibt die unmittelbaren Meßergebnisse für den prozentualen Unterschied in der Gesamtionisation. Jeder Punkt ist das Mittel aus rund 100 Messungen. Um ein Bild von der Auswirkung auf die wirkliche Ionisation zu

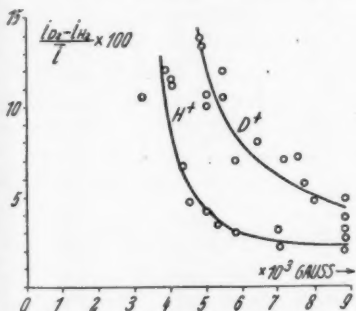


Abb. 4. Unterschied in der Gesamtionisation von H^+ - und D^+ -Kanalstrahlen in H_2 und D_2

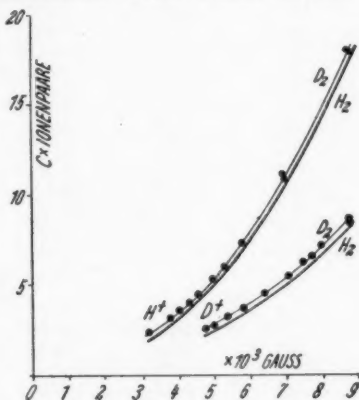


Abb. 5. Ionisierungsvermögen von H^+ und D^+ in H_2 und D_2

erhalten, sind in Abb. 5 über der von Gerthsen bis 19 kV gemessenen Kurve für H_2 die Unterschiede aufgetragen. So wurde die Kurve für D_2 gefunden, wobei aber zu bemerken ist, daß sie

auf der Gerthsenschen Kurve aufgebaut ist, die nach niedrigen Energien extrapoliert wurde.

Mit Hilfe dieser Kurve kann man aus dem Unterschied der Ionisation bei gleicher Energie den Unterschied im Energieverbrauch bei gleicher Ionisierung ΔU ermitteln. (Man sucht sich die Geschwindigkeiten v_1 für H_2 , v_2 für D_2 , bei der die Gesamtionisation von H_2 gleich der von D_2 ist. Aus den beiden Geschwindigkeiten findet man die zugehörigen Energien und damit auch ΔU .)

In Tab. 1 sind die beobachteten und daraus abgeleiteten Zahlenwerte zusammengestellt.

Spalte 1 enthält den gemessenen Unterschied der Gesamtionisation in Prozenten, Spalte 2 die zugehörigen Magnetfelder in Gauss. Die daraus berechneten Energien in Elektronenvolt, d. h. die Energie der Teilchen vor dem Häutchen der Ionisationskammer,

Tabelle 1

$\frac{i_{D_2} - i_{H_2}}{i}$	Magnetfeld (Gauss)	U in eV	a	Korrigiertes U	ΔU in eV
Protonen					
10,5	3200	3130	0,38	2000	205
12,0	3800	4400	0,37	2780	330
11,4	4000	4900	0,36	3140	350
11,2	4000	4900	0,36	3140	350
6,7	4300	5570	0,36	3560	240
4,8	4550	6300	0,35	4100	200
4,2	5000	7650	0,35	4970	210
3,5	5300	8600	0,34	5700	200
3,0	5800	10300	0,33	6900	210
2,2	7000	15000	0,3	10500	230
3,1	7000	15000	0,3	10500	330
2,0	8800	23700	0,26	17500	350
3,1	8800	23700	0,26	17500	550
2,6	8800	23700	0,26	17500	450
Deuteronen					
13,4	4800	3520	0,37	2200	290
13,7	4800	3520	0,37	2200	300
10,6	5000	3830	0,37	2400	260
10,1	5000	3830	0,37	2400	240
10,4	5400	4450	0,37	2800	290
11,9	5400	4450	0,37	2800	330
7,0	5800	5150	0,36	3300	230
8,0	6400	6280	0,35	4100	330
7,0	7100	7700	0,35	5000	350
7,0	7100	7700	0,35	5000	350
7,1	7500	8600	0,34	5700	400
5,7	7700	9100	0,34	6000	340
4,8	8000	9800	0,33	6600	320
4,8	8800	11800	0,32	8000	380
3,6	8800	11800	0,32	8000	290

stehen in Spalte 3. Spalte 5 enthält die Energie der Teilchen nach dem Durchgang durch das Häutchen, wie sie mit den Werten a (Spalte 4) nach den Messungen von Reusse und Eckardt berechnet wurden. In Spalte 6 findet man ΔU in eV.

Die Fehlergrenze liegt bei kleinen und großen Geschwindigkeiten höher als bei mittleren. Bei den großen Geschwindigkeiten nähert sich der zu messende Unterschied sehr der Meßgenauigkeit, die durch die Dosierung des Kanalstrahls begrenzt wird. Bei kleinen Geschwindigkeiten ist der Fehler dadurch vergrößert, daß in die Ionisationskammer außer Protonen der Energie U auch solche der Energie $\frac{1}{4}U$ eintreten, wie bei der Beschreibung der Geschwindigkeitsmessung festgestellt wurde. Aus der Diskussion der Meßergebnisse ergibt sich, daß der Unterschied in der Zahl der Ionenpaare, der gemessen wurde, auf Stöße zurückzuführen ist, die mit weniger als 2000 eV erfolgen. Da die Kanalstrahlen mit $\frac{1}{4}U$ nach weniger Stößen die 2000 eV-Grenze unterschreiten als die mit der Anfangsenergie U , ist bei dem Kanalstrahlungsgemisch (U und $\frac{1}{4}U$) das Verhältnis der Stöße mit weniger als 2000 eV zu den Stößen mit mehr als 2000 eV größer als bei homogenen Kanalstrahlen der Energie U . Die „ ΔU in eV“-Werte wurden aber für homogene Kanalstrahlen der Energie U berechnet, daher werden diese Werte zu hoch, sobald $\frac{1}{4}U$ in die Nähe von 2000 eV rückt.

Man kann also innerhalb der Meßfehler sagen, daß im Bereich von 2–17,5 kV der Unterschied im Energieverbrauch unabhängig von der Energie etwa 250 eV beträgt. Anders formuliert: Um die gleiche Gesamtionisation bei H_2 und D_2 zu bekommen, muß man in H_2 Protonen schießen, deren Energie 250 eV größer ist als die Energie der in D_2 geschossenen Protonen. Wegen der Unabhängigkeit des Unterschiedes zwischen 17500 und 2000 eV muß der Unterschied auf dem letzten Teil der Bahn, also bei ganz langsamen Kanalstrahlen (< 2000 eV), entstehen.

b) Deuteronen, in schweren und leichten Wasserstoff geschossen

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 gegeben und in Abb. 4 und 5 dargestellt. Der Energieaufwand zur Bildung eines Ionenpaares durch Deuteronen ist nicht bekannt; doch berechtigt die Tatsache, daß innerhalb der Fehlergrenzen die Energie zur Bildung eines Ionenpaares für die Ionisation durch α -Teilchen und Protonen gleich ist, die nach kleineren Energien extrapolierte Kurve von Gerthsen zu benutzen, um darüber die Kurve für D_2 aufzubauen, wie bei a.

Die Gesamtionisation ist wie bei der Ionisation durch Protonen in D_2 größer als in H_2 . Man kann auch hier sagen, daß innerhalb

der Meßfehler im Energiebereich von 8000 eV — 2200 eV der Unterschied im Energieverbrauch unabhängig von der Energie des stoßenden Teilchens ist. Er beträgt 300 eV.

c) Genauigkeit der Ergebnisse

Die Realität des Unterschiedes steht außer Zweifel. Die Konstanz oberhalb 2000 eV kann nur auf ± 75 eV garantiert werden. Um denselben Betrag ist der angegebene Zahlwert von 250 eV unsicher. Aus Abb. 4 sieht man, daß besonders bei der Kurve für Protonen die Meßgenauigkeit verhältnismäßig groß ist. Diese große Meßgenauigkeit wurde dadurch erreicht, daß man auf die Bestimmung des Absolutwertes der Gesamtionisation verzichtete und lediglich den Unterschied in Relativmessungen bestimmte. Auch hatte die Unsicherheit, die durch den Faktor α bei der Berechnung der Energie der Teilchen nach dem Durchgang durch das Häutchen hineinkommt, keinen Einfluß auf die Meßergebnisse, da die Gesamtionisation von Teilchen gleicher Geschwindigkeit, die das gleiche Häutchen durchdrungen hatten, gemessen wurden.

Der Vergleich der Ionisation von Protonen und Deuteronen ist dagegen nicht möglich, weil das Bremsvermögen der Häutchen für D^+ nicht gemessen ist.

4. Diskussion der Meßergebnisse

Die zur Bildung eines Ionenpaares erforderliche Energie beträgt bei der Ionisation von Wasserstoff durch Protonen ungefähr 35 eV. Das ist das Doppelte der Energie, die theoretisch zur Bildung eines Ionenpaares aus H_2 nötig ist, nämlich Ionisierungsarbeit J und $1/2$ Dissoziationsarbeit D . Die überschüssige Energie kann verbraucht werden:

1. zur Anregung A ,
2. als kinetische Energie des Atomrestes T_A ,
3. als kinetische Energie des losgelösten Elektrons T_{El} .

Es ist also:

$$u = J + \frac{1}{2} D + A + T_A + T_{El} \text{ für ein Ionenpaar aus } H_2$$

$$u' = J' + \frac{1}{2} D' + A' + T'_A + T'_{El} \text{ für ein Ionenpaar aus } D_2.$$

Die Ionisationsarbeit ist bei $H = 13,529$ eV, bei $D = 13,532$ eV, die Dissoziationsarbeit von $H_2 = 4,455$ eV, von $D_2 = 4,454$ eV. Ionisationsarbeit und Dissoziationsarbeit sind bei H_2 und D_2 also praktisch gleich. Einen Unterschied würde man nicht feststellen können. Über die Anregung von H_2 und D_2 durch Protonen ist

nichts Genaues bekannt. Die Impulsübertragung an das losgelöste Elektron macht den größten Teil der Energie aus, wie die Meßergebnisse über Energien von Sekundärelektronen bei Metallen zeigen. Da der Betrag der auf das Elektron übertragenen Bewegungsenergie unabhängig ist von der Masse des Atomrestes und nur von der Ionisierungsspannung abhängt, ist auch $T_{El} = T'_{El}$.

Findet man also, daß in einem Energiebereich $u = u'$ ist, so folgt daraus, daß $T_A = T'_A$ ist. Es wird dann keine Bewegungsenergie an den Atomrest übertragen.

Wir wollen jetzt abschätzen, wieviel die Meßungenauigkeit von ± 75 eV in dem Energiebereich 17500—2000 eV ausmacht, in welchem innerhalb dieses Meßfehlers keine Energieübertragung festgestellt wurde. Nehmen wir das Intervall von 15500 eV, so fallen hierin nach dem von Gerthsen festgestellten Energieverbrauch pro Ionenpaar ungefähr 450 wirksame Stöße. Der Unterschied in D_2 und H_2 beträgt für dieselbe Ionenzahl höchstens ± 75 eV, also pro Stoß $\pm 0,17$ eV. Nimmt man einen Stoß gegen das gesamte Atom oder Molekül an, so führen Impuls- und Energieerhaltungssatz nach Joos und Kulenkampff¹⁾ unter Vernachlässigung der gegen die vorhandenen Energien (17500—2000 eV) kleinen Ionisationsarbeit J zu folgenden Energieübertragungen. Über die ganze Bahn gemittelt gilt für die vier Fälle, die vorliegen können, folgendes (Die bei einem Stoß übertragene Energie sei u . Die Differenz der übertragenen Energien Δu):

	\bar{u}	$\Delta \bar{u}$
H → H 1 → 1	$1 \cdot \frac{U}{2}$	$\frac{1}{9} \cdot \frac{U}{2}$
D 1 → 2	$\frac{8}{9} \cdot \frac{U}{2}$	
D → H 2 → 1	$\frac{8}{9} \cdot \frac{U}{2}$	$-\frac{1}{9} \cdot \frac{U}{2}$
D 2 → 2	$1 \cdot \frac{U}{2}$	
H → H ₂ 1 → 2	$\frac{8}{9} \cdot \frac{U}{2}$	$\frac{1}{4} \cdot \frac{U}{2}$
D ₂ 1 → 4	$\frac{16}{25} \cdot \frac{U}{2}$	
D → H ₂ 2 → 2	$1 \cdot \frac{U}{2}$	$\frac{1}{9} \cdot \frac{U}{2}$
D ₂ 2 → 4	$\frac{8}{9} \cdot \frac{U}{2}$	

1) G. Joos u. H. Kulenkampff, Phys. Ztschr. 25. S. 257. 1924.

D. h. die allenfalls noch übertragene Bewegungsenergie beträgt nur $2 \cdot 10^{-4}$ der maximal möglichen Energie. Dieselbe untere Grenze findet W. Wien bei der Anregung aus Dopplereffektmessungen. Rutherford¹⁾ fand im ganzen Bereich der Reichweite von α -Teilchen keinen Unterschied. Doch war die Meßgenauigkeit der Rutherfordschen Anordnung so gering, daß ein Unterschied von 250 eV nicht nachweisbar war.

Was unterhalb von 2000 eV, wo tatsächlich ein Unterschied existiert, vor sich geht, läßt sich vorderhand schwer angeben. Man kann aber kaum eine andere Erklärung finden, als daß hier wirklich eine Impulsübertragung an das gestoßene Atom oder Molekül stattfindet. Würden die Stöße in diesem Bereich gegen freie Atome erfolgen, so müßte nach der Theorie eine Umkehrung des Vorzeichens von ΔU eintreten, wenn man statt mit Protonen mit Deuteronen in H_2 und D_2 schießt. Diese Umkehrung ist nicht gefunden. Auch für die Deuteronen gilt, daß die Gesamtionisation in H_2 kleiner ist als in D_2 bei gleicher Deuteronenenergie. Dieser Sachverhalt läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die Stöße bei diesen kleinen Geschwindigkeiten hauptsächlich gegen ganze Molekeln erfolgen. Das Vorzeichen bleibt dann bestehen, doch der Wert von ΔU würde sich ändern. Aus den in 3. c) angeführten Gründen liegt dieser Unterschied jedoch nicht außerhalb der Fehlergrenze des Meßverfahrens.

5. Zusammenfassung

Mit Wasserstoff- und Deuteriumkanalstrahlen, die auf $\pm 0,5\%$ homogen waren, wurde die Gesamtionisation in schwerem und leichtem Wasserstoff gemessen und miteinander verglichen. Die Gesamtionisation war in D_2 immer größer als in H_2 . Dieser Unterschied wurde für verschiedene Kanalstrahlenergien gemessen und in Prozenten der Gesamtionisation dargestellt. Es erwies sich, daß bis 2000 eV herunter der absolute Unterschied in der Gesamtionisation konstant war. Aus Messungen von Gerthsen kennt man die zur Bildung eines Ionenpaares aus H_2 durch Protonen benötigte Energie. Es wurde mit diesen Werten ausgerechnet, wieviel Energie bei der Ionisation zusätzlich aufgewandt werden muß, um in H_2 die gleiche Zahl von Ionenpaaren zu bilden wie in D_2 . Diese zusätzliche Energie ist bis 2000 eV herunter konstant und beträgt bei der Ionisation durch H-Kanalstrahlen 250 eV, durch D-Kanalstrahlen 300 eV. Daraus ist zu schließen, daß im Energiebereich von 2000—17500 eV bei Wasserstoffkanalstrahlen und 2200 bis

1) Lord Rutherford, Proc. of Roy. Soc. of London 143. S. 728. 1934.

8000 eV bei Deuteriumkanalstrahlen höchstens $2 \cdot 10^{-4}$, der aus den Stoßgesetzen berechneten Energie an das Atom übertragen wird. Weiter folgt daraus, daß erst bei Stößen mit weniger als 2000 eV die Energiebilanz der Stöße für H_2 und D_2 verschieden ist. Ein solcher Unterschied ist nur auf Massenunterschiede der gestoßenen Teilchen, also auf Impulsübertragung zurückzuführen. Aus dem Vergleich der Ionisation durch H- und D-Kanalstrahlen muß man annehmen, daß die Stöße, bei denen Impuls übertragen wird, gegen das ganze Molekül erfolgen.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1936 bis 1938 im Zweiten Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. G. Joos, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein großes Interesse am Fortgang der Untersuchung. Weiter danke ich auch Herrn Prof. W. Hanle für wertvolle Ratschläge.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, Juli 1938.

(Eingegangen 5. Juli 1938)

Über die graphische Darstellung der Energiezustände eines zweiatomigen Moleküls auf Grund von bandenspektroskopisch erforschten Daten

Von R. Schmid und L. Gerö

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl.-Ungarischen
Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften)

(Mit 6 Abbildungen)

Im dreidimensionalen Koordinatensystem:

$$\text{Energie} \sim J(J+1) \sim b(r) \left[b(r) = \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \cdot \frac{1}{r^2} \right]$$

wird die Mannigfaltigkeit der Rotations- und Schwingungszustände eines Elektronentermes von einem zweiatomigen Molekül dargestellt. Die so erhaltene Fläche — die „Termfläche“ — wird durch die Grenzkurve der Dissoziation (Kurve der Maxima der effektiven Potentialkurven), durch die Rotationsfolge der niedrigsten Schwingungsstufe und durch eine Kurve, die den Verlauf der Rotationskonstanten als Funktion der Energiewerte der Schwingungsstufen veranschaulicht, begrenzt. Zur Darstellung von Wechselwirkungen von Molekülzuständen, wie Störungen und Prädissoziationerscheinungen, eignet sich dieses Raumkoordinatensystem weit besser, als die Behandlung mit Hilfe von Potentialkurven. Die nähere Betrachtung des Störungsvorganges zwischen Molekültermen von gleicher Rasse bzw. Symmetrie führt zu dem Ergebnis, daß es prinzipiell möglich ist, daß die Rotationsfolgen eines Molekülterms die Energiehöhe einer Atomtermkombination ohne Konvergenz überschreiten können, auch wenn aus der betreffenden Atomtermkombination ein Molekülzustand von derselben Rasse entspringen kann. Als praktisches Resultat ergibt sich die Möglichkeit der Aufstellung von Dissoziationsschemata für Moleküle, deren Grundzustände gegen höhere Energiewerte zu konvergieren scheinen, als die Lage der tiefsten Atomtermkombination, die ihrerseits durch Prädissoziationen usw. im Termschema zwangsläufig tief festgestellt werden mußte.

I. Einleitung

Die Ansprüche, die an eine graphische Darstellung des Termschemas eines zweiatomigen Moleküls gestellt werden können, sind verschieden, je nachdem ob man sich nur für eine Skizze der relativen Lage der wenigen Terme interessiert, die als Anfangs- oder Endzustände der beobachteten Bandensysteme des betreffenden Moleküls erkannt sind, oder ob man eine möglichst vollständige Zusammenstellung aller Zustände des Moleküls zu haben wünscht, die sich nicht nur als obere oder untere Terme von Emissions- und

Absorptionsbanden betätigen, sondern auch als Ursachen von Störungen und Prädissoziationserscheinungen angesehen werden können.

Im ersten Falle wird es wohl überflüssig sein, die Zeichnung mit einer allzu großen Genauigkeit durchzuführen, denn in den Tabellenwerken der Bandenanalysen, auf Grund deren diese Art der graphischen Darstellung gezeichnet wird, sind die exakten Werte der Termलगendifferenzen schon enthalten. Der Zweck der Zeichnung ist hier nur eine gröbere Orientierung über die relativen Lagen der Elektronen- und höchstens noch der Schwingungsterme des betreffenden Moleküls, und man wird kaum auf Grund einer solchen Skizze weitere Schlüsse über noch unerforschte Terme des Moleküls ziehen können, namentlich, wenn schon alle Kombinationen der gezeichneten Terme im Spektrum erkannt worden sind.

Im zweiten Falle dagegen fühlt man sich gezwungen, eine Art der Darstellung zu finden, in der auch die winzigsten Effekte möglichst maßstabgerecht angegeben werden können, um sich von Trugschlüssen in der Bestimmung der Störungen und Prädissoziationen verursachenden Terme zu bewahren. Außerdem wird hier die Darstellung einen stärkeren Anspruch auf Vollständigkeit erheben, denn in den Störungen offenbaren sich nicht selten solche Zustände, die als Anfangs- oder Endterme von beobachtbaren Banden nicht studiert werden können. Bekannterweise entspringen aus den (an und für sich schon ziemlich zahlreichen) Zuständen der Atome, die das Molekül bilden, viel mehr Molekülzustände, als die meistens sehr beschränkte Anzahl der tatsächlich beobachteten Bandenterme. Die Aufnahme der Prädissoziationsstellen im Molekülzustandsdiagramm ermöglicht wiederum das Einfügen einiger Atomtermkombinationen und trägt wesentlich zur Vervollständigung der Darstellung bei, denn die Atomtermkombinationen bilden bekannterweise die Konvergenzstellen der Molekülzustände, und ihre Aufnahme in das Schema der Molekülterme erscheint somit unerlässlich. Dies wird oft mit Hilfe der Störungen selbst erleichtert, denn die meisten Störungen werden von solchen Molekültermen verursacht, die schon zu höheren Schwingungsquantenzahlen gehören (und eben deshalb meistens nicht zur Emission oder Absorption von leicht beobachtbaren Banden gelangen können). Diese Terme liegen selbst schon nahe an ihren Konvergenzgrenzen, worauf die verhältnismäßig kleine Rotationskonstante und die dichte Lagerung der aufeinanderfolgenden Schwingungsterme des störenden Zustandes hinweisen, wie es z. B. durch eine eingehende Behandlung der Frequenz- und Intensitätsstörungen, die in den CO- und CN-Spektren beobachtet wurden, bewiesen werden

konnte¹⁾. Daher ist es klar, daß ein vollständiges Molekülzustandsdiagramm die Zuordnung der Molekülzustände zu den Atomtermkombinationen nicht entbehren kann. Bei dieser Zuordnung wird aber das Verfolgen von Banden- oder Störungskonvergenzen wohl jedenfalls verlässlicher sein, als das übliche Verfahren, die Arbeiten über Analyse von Bandensystemen mit einer Zeichnung der „wahrscheinlichsten Potentialkurven“ abzuschließen²⁾. Aus dem Bestreben, möglichst nicht aus dem Kreise der direkten Beobachtungen zugänglichen Größen sich entfernen zu müssen, dabei aber durch Berichten von möglichst allen Ergebnissen der Bandenanalyse vollständig der Beobachtung Rechnung tragen zu können, entwickelte sich im Laufe der Untersuchungen des hiesigen Instituts ein dreidimensionales Koordinatensystem, das sich nicht nur zur Überprüfung der vorgeschlagenen Deutungen, sondern auch als Grundlage der weiteren Forschung als sehr zweckmäßig erwies. In diesem Koordinatensystem wünschen wir die Zustände des zweiatomigen Moleküls von nun an zu behandeln.

II. Das Koordinatensystem Energie $\sim J(J+1) \sim \frac{\hbar}{8\pi^2 c \mu} \frac{1}{r^2}$

Die erste Bildebene dieses Systems ist identisch mit der Energie $\sim J(J+1)$ -Ebene, in welcher wir die Grenzkurve der Dissoziation darstellten³⁾. Den verschiedenen Schwingungsstufen eines bestimmten Elektronenzustandes entsprechend, verlaufen hier die Rotationsfolgen als fast gerade, aber gegen höhere Energiewerte immer flacher geneigte Linien. Die Anzahl der Schwingungsstufen und die Länge der Rotationsfolgen ist bekannterweise endlich, da eine obere Grenze der Rotationsenergie durch das Auftreten des Zerfalls durch Rotation festgelegt wird. Wie die nacheinanderfolgenden Abstände der verschiedenen Schwingungsstufen, so nehmen auch die Längen der Rotationsfolgen und auch deren Richtungswinkel [zu

1) R. Schmid u. L. Gerö, *Ztschr. f. Phys.* **105**. S. 36. 1937; R. Schmid, L. Gerö and J. Zemplén, *Proc. Phys. Soc.* **50**. S. 283. 1938.

2) Das Versagen der Brauchbarkeit von Potentialkurven, besonders an Störungs- und Prädissociationsstellen, wurde schon mehrmals betont. In seinem zusammenfassenden Berichte über die Spektren von zweiatomigen Molekülen äußert Mulliken die Meinung, daß „the concept of potential energy curves of molecules has no precise meaning according to the quantum mechanics. For stable molecular states we do not need to worry about this, but can think freely in terms of potential energy curves. When we come to perturbations and predissociation, the limitations of the concept begin to appear“. R. S. Mulliken, *Journ. of Phys. Chem.* **41**. S. 5. 1937.

3) R. Schmid u. L. Gerö, *Ztschr. f. Phys.* **104**. S. 724. 1937.

der $J(J+1)$ -Achse] gegen höhere Energiewerte ab; die Begrenzung wird durch die „eigene Grenzkurve“ der Dissoziation des betreffenden Elektronenzustandes geliefert.

Die zweite Bildfläche enthält neben $J(J+1)$ die dritte Koordinatenachse $\frac{h}{8\pi^2 c \mu} \cdot \frac{1}{r^2}$, wo h , c und π die bekannten Konstanten, μ die reduzierte Masse des Moleküls und r den Kernabstand bedeutet. Wenn der effektive Kernabstand in einem bestimmten Schwingungszustand als konstant angesehen werden kann, so entsprechen den Rotationsfolgen der einzelnen Schwingungsstufen in dieser Koordinatenebene Geraden, die zu der $J(J+1)$ -Achse parallel liegen. Der Abstand der einzelnen Rotationsfolgen von der $J(J+1)$ -Achse ist eben mit dem Zahlenwert der Neigungstangente im Energie $\sim J(J+1)$ -Netz, d. h. mit der Rotationskonstante $B_e(\text{cm}^{-1})$ $= \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \cdot \frac{1}{r_{\text{eff}}^2}$ des betreffenden Schwingungszustandes gleich und nimmt gegen größere Schwingungsquantenzahlen immer schneller ab.

Spielt in der Formel der Rotationsenergie neben $B J(J+1)$ auch das Glied $-D J^2(J+1)^2$ eine bedeutendere Rolle, so treten in beiden Bildflächen, an Stelle der konstanten effektiven Kernabständen entsprechenden Geraden, schwach gegen die $J(J+1)$ -Achse zu geneigte Linien auf.

Abb. 1 stellt die Energiezustände des HgH-Grundtermes, im Koordinatensystem Energie $\sim J(J+1) \sim b(r)$ dar; die Achse $\frac{h}{8\pi^2 c \mu} \cdot \frac{1}{r^2}$ wird hier und im folgenden als $b(r)$ -Achse bezeichnet. Die dritte Bildebene: Energie gegen $b(r)$ aufgetragen, veranschaulicht ebenfalls die Abnahme der Rotationskonstanten mit zunehmender Schwingungsenergie.

Die Nützlichkeit dieser Wahl des Koordinatensystems tritt besonders hervor, wenn man mit Prädissoziation, Störungen oder Bandenkonvergenz zu tun hat. — Daß die Energie $\sim J(J+1)$ -Ebene am besten für die genaue Bestimmung der Dissoziationsenergie mit Hilfe von Prädissoziationsdaten geeignet ist, braucht hier nicht wiederholt zu werden. Außerdem ist diese Koordinatenebene besonders geeignet, um die Systematik der Störungen an den verschiedenen Rotationstermfolgen eines Elektronentermes aufzustellen und die wahrscheinlichen Lagen von noch nicht aufgefundenen Störungen vorherzusagen¹⁾. — Für die Darstellung und Untersuchung von einzelnen Störungen und zwecks Berechnung der Lage und charakteristischen Konstanten des störenden Termes auf Grund von

1) Vgl. z. B. L. Gerö, Ztschr. f. Phys. 100. S. 374. 1936.

Störungsbeobachtungen erwies sich besonders die Ebene $b(r) \sim J(J+1)$ als sehr nützlich. Denn, wie schon in den Arbeiten des hiesigen Institutes über verschiedene Störungen in Bandenspektren gezeigt

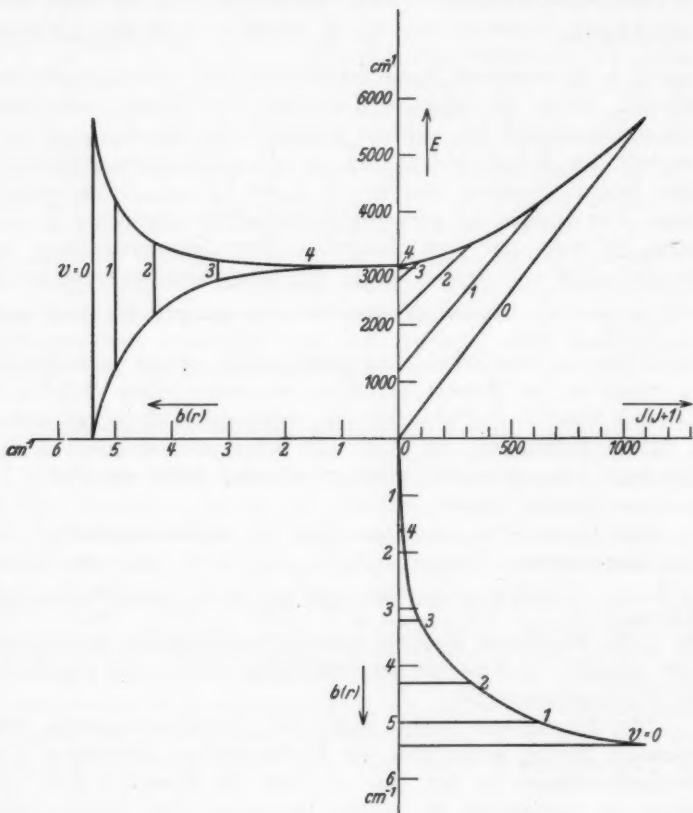


Abb. 1

wurde¹⁾, kann eine Rotationstermfolge eines Molekülterms beliebiger Art sehr einfach abgebildet werden, ohne daß man „ungestörte Terme“ von derselben oder von einigen anderen Rotationstermfolgen

1) L. Gerö, Ztschr. f. Phys. **93**. S. 669. 1935; **95**. S. 747. 1935; **96**. S. 669. 1935; J. Kovács, Ztschr. f. Phys. **106**. S. 431. 1937; B. S. Beer, Ztschr. f. Phys. **107**. S. 73. 1937 usw.

berechnen und anwenden müßte. Man subtrahiert nämlich einfach die Wellenzahlen der aufeinanderfolgenden Linien der einzelnen Bandenzweige und dividiert die Glieder dieser Differenzenserie durch die Folge der entsprechenden Rotationsquantenzahlen. So wird eine Zahlenreihe abgeleitet, die bei störungsfreiem Verlauf der Rotationsstufen des Anfangs- und Endzustandes der betreffenden Bande, mit sehr großer Näherung konstant für verschiedene Rotationsquantenstrahlen bleibt, jedoch schon bei schwachen Störungen sehr eigentümliche Wendungen aufweist. Die Berechnung dieser Zahlenreihe stellt somit die empfindlichste Methode zur Aufsuchung von Störungen dar und besitzt dabei den nicht überschätzbaren Vorteil, daß man dabei keine Rücksicht auf andere, ungestörte Banden des betreffenden Systems nehmen muß. Die graphische Darstellung dieser Zahlenfolge, als Funktion der Rotationsquantenzahl aufgetragen, wurde in unseren früheren Arbeiten zuweilen „ $(B' - B'')$ -Kurve“ benannt, welcher Name durch die im einfachsten Singulettfall gültige Beziehung

$$\frac{Q(J) - Q(J-1)}{2J} = B' - B'' \text{ begründet ist; in komplizierteren Fällen}$$

benutzte man später den Ausdruck: f_Q oder $f_{P,R}$ -Kurve. Wenn wir diese Zahlenfolge für eine gestörte Bande berechnen, aber statt J zu den Abszissenwerten $J(J+1)$ auftragen und den Anfangspunkt der Ordinatenachse um einen Betrag, der gleich dem Zahlenwert der Rotationskonstante des ungestörten Zustandes der Bande ist, vermehren, so wird die Rotationstermfolge des gestörten Zustandes eben in unserem $b(r) \sim J(J+1)$ Koordinatensystem erhalten.

Unsere dritte Bildebene: Energie $\sim b(r)$ erweist sich besonders bei dem Suchen bzw. Abschätzen der Konvergenzstelle der Schwingungsterme als sehr nützlich, denn die Kurve der Rotationskonstanten $B(v)$ als Funktion der Schwingungsenergie $G(v)$ aufgetragen, schneidet die Energieachse unter einem steilen, der Neigung der Grenzkurve entsprechenden Winkel, so daß man bei der Kenntnis von mehreren Rotationskonstanten in der Schwingungstermfolge ziemlich leicht eine obere Grenze für die wahrscheinliche Lage der Konvergenzstelle angeben kann. Nachdem die Grenzkurve bei allen bisher untersuchten Bandentermen (wo die Existenz eines Maximums an der Potentialkurve des rotationslosen Zustandes als unwahrscheinlich anzusehen ist) die Energieachse überall unter einem rechten Winkel getroffen hat, kann man ein ähnliches Verhalten für die Kurve der Rotationskonstanten im Energie $\sim b(r)$ -Koordinatensystem erwarten. Es scheint uns daher recht wahrscheinlich, daß, wenn in diesem Koordinatensystem einige Punkte der B -Kurve bekannt sind, die Konvergenzstelle der Schwingungszustände nicht

höher liegen wird, als der Scheitelpunkt einer Parabel, die durch die bekannten Punkte gezeichnet wird und von einem Grade ist, der von der Anzahl der bekannten Punkte abhängt. Wir glauben, daß dieser Methode der Abschätzung von Konvergenzhöhen — die natürlich die Durchführung der Rotationsanalyse von so viel Banden als nur möglich erfordert — eine weit bessere Zuverlässigkeit zu-

kommen muß, als den Methoden, die bloß die Verminderung der aufeinanderfolgenden Schwingungsstufenabstände verwerten.

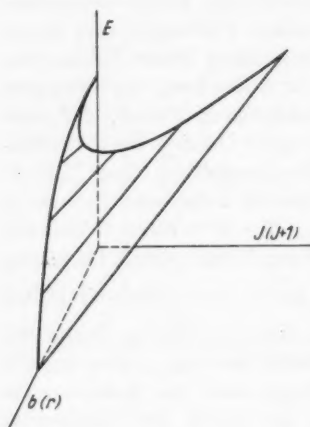


Abb. 2

Die Mannigfaltigkeit der Schwingungs- und Rotationszustände, die zu einem bestimmten Elektronenzustand gehören, kann nun sehr anschaulich durch eine Fläche dargestellt werden, die durch die konsequenten Rotationstermfolgen gelegt wird. Für den Fall des HgH-Grundzustandes haben wir ein axonometrisches Bild dieser Fläche, wie sie in unserem Raumkoordinatensystem gelagert ist, in der Abb. 2 gezeichnet. Diese „Termfläche“, wie wir sie im folgenden nennen wollen, wird von

der Rotationskonstantenkurve (in der die Termfläche die Energie $\sim b(r)$ -Ebene schneidet), von der Grenzkurve und von der Rotationsfolge des untersten Schwingungszustandes (mit $v = 0$) begrenzt.

III. Graphische Darstellung der Wechselwirkung von Bandentermen

Ein typischer Fall der Wechselwirkung von zwei einfachen Molekültermen ist in der Abb. 3 schematischerweise im Raumkoordinatensystem Energie $\sim J(J+1) \sim b(r)$ dargestellt worden. Wir haben hier folgendes Beispiel gewählt, das meistens bei den Störungen und darauffolgender Prädissoziation zu treffen ist: die Rotationsfolgen eines höherliegenden Bandentermes, der neben verhältnismäßig großen Rotationskonstanten und breiterer Schwingungsstruktur auch die größere Dissoziationsenergie besitzt, werden durch die Rotationsfolgen eines im Termschema darunter befindlichen Termes mit kleineren Rotationskonstanten, Schwingungstermdifferenzen und Dissoziationsenergie zuerst gestört und danach durch Prädissoziation abgeschnitten.

Bekannterweise ist die Störung als Folge der quantenmechanischen Forderung über das Nichtzusammenfallen von Eigenwerten zu betrachten. Den Verlauf der Energieeigenwerte, d. h. die Rotationsfolgen der zwei sich störenden Zustände, zeigt die Energie

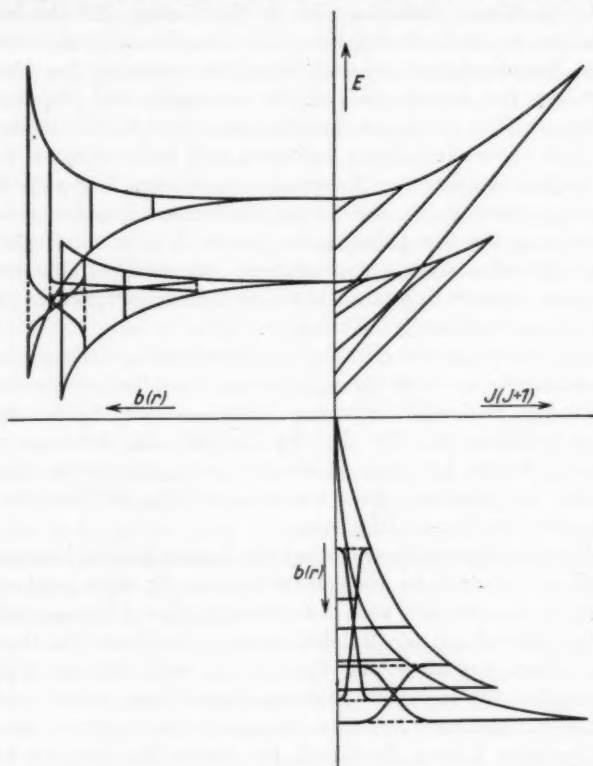


Abb. 3

$\sim J(J+1)$ -Bildebene der Abb. 3. Dem Zusammenfall- bzw. Überschneidungsverbot folgend, weichen die Rotationsfolgen in der Nähe von Störungsstellen von ihren ursprünglichen Richtungen — die durch die Rotationskonstanten bzw. effektiven Kernabstände definiert sind — ab und gehen, einen kleinen Bogen beschreibend, ineinander über. Dementsprechend zeigt die Bildebene $b(r) \sim J(J+1)$ — in der den ungestörten Rotationsfolgen zu der $J(J+1)$ -Achse parallele Geraden entsprechen — bei anfangender Störung eine Krümmung der sich gegenseitig störenden Rotationsfolgen, während im Bereiche

der größten Störung ein Zusammenfallen bzw. Überschneidung erfolgt. Die $b(r)$ -Koordinate des Überschneidungspunktes entspricht der Richtung der Winkelhalbierenden der „ungestörten“ Rotationsfolgen in der Energie $\sim J(J+1)$ -Bildebene. Wie die Arbeiten von Kovács (a. a. O.) beweisen, verlaufen die arithmetischen Mittelwerte der Koordinaten der in Wechselwirkung stehenden Terme überall störungsfrei. Im Raumkoordinatensystem betrachtet zeigt sich das Ergebnis der Störung der Rotationsfolgen, die sozusagen die „Rippen“ der Termfläche bilden, darin, daß diese Rippen in der Nähe der Störungsstellen ihre eigene Termfläche verlassen und nach erfolgter Störung in die Rippen der anderen Termfläche übergehen. Und zwar kommt die Rotationsfolge, die vor der Störung die kleinere Rotationskonstante besaß, entlang der $b(r)$ -Achse nach „vorne“, d. h. in die Gegend der größeren Rotationskonstanten, während die andere, die vor der Störung die größere Konstante hatte, nach „hinten“ gebogen ist und „unter“ dem erstgenannten Aste liegt.

Die Entfernung der sich gegenseitig störenden Terme, gemessen in der Richtung der $b(r)$ -Achse, oder was dasselbe ist, die Winkel-differenz der zwei sich störenden Rotationsfolgen in der Energie $\sim J(J+1)$ -Ebene ist für die Ausdehnung des Störungsgebietes maßgebend, indem bei einer gegebenen Störungsstelle das An- und Abklingen der Störung desto schneller erfolgt, je mehr die $b(r)$ -Koordinaten der Terme differieren.

Die Intensitätsverteilung der gestörten Linien hängt bekannterweise eindeutig von der Größe der Verschiebungen ab; darin zeigt sich die Rolle der $b(r)$ -Koordinaten auch in der Beurteilung von Intensitätsfragen.

Die Besprechung von Molekülzuständen an Hand von Potentialkurven bringt zweifellos den Vorteil mit sich, daß die typischen Eigenschaften der einzelnen Elektronenterme sehr einfach und klar hervortreten: Endlicher Wert der Energie bei unendlichen, unendlich groß bei sehr kleinen Kernabständen, ferner Minimum der Energie bei mittlerem Kernabstand, wenn eine Bindung zustande kommt, dagegen kein Minimum im Endlichen bei Abstoßung¹⁾. Man dürfte

1) Es muß aber betont werden, daß die Darstellung der Molekülzustände durch Termflächen hinsichtlich der Anschaulichkeit keinesfalls der Darstellung durch Potentialkurven nachsteht, wenn man schon mit der Bedeutung der Koordinaten $J(J+1)$ und $b(r)$ einigermaßen befreundet ist. Einer Potentialkurve mit tiefem Minimum bei kleinem Kernabstand entspricht hier (wegen der allgemeinen Beziehung, wonach Terme mit tiefem Minimum und kleinem Kernabstand in der Gleichgewichtslage auch größere Rotationskonstanten und breitere Schwingungsdifferenzen aufzeigen) eine Termfläche, deren Rippen weit voneinander, dabei lang und steil verlaufen. Je kleiner der Flächeninhalt und je flacher die Fläche gebogen ist, desto kleiner ist ihre Stabilität.

aber nie vergessen: wenn man vom nichtschwingenden und nichtrotierenden idealen Molekül, für das die Theorie der homopolaren Bindung eine Potentialkurve mit einem Minimum bei mäßigem Kernabstand vorschrieb, zu einem realen, schwingenden und rotierenden Molekül übergehen will, so treten neben, oder sogar an der Stelle des frei änderbaren Kernabstandes weitere Bestimmungsfaktoren der Energie hinzu, für die in der Potentialkurvenebene keine entsprechende Darstellung zu schaffen ist, die aber keinesfalls vernachlässigt oder außer acht gelassen werden dürfen, wenn man sich vor Trugschlüssen bewahren will.

Die Energie des nichtschwingenden und nichtrotierenden Moleküls wird, bei gegebener Elektronenkonfiguration bzw. Elektronenenergie, ausschließlich durch den tatsächlichen Kernabstand bestimmt. Dieser letztere spielt also tatsächlich die Rolle eines eindeutigen Parameters des Eigenwertes der Gesamtenergie. Ganz anders aber bei dem schwingenden Molekül. Hier besteht ein — leider bis jetzt exakt, formelmäßig nicht geklärt — Zusammenhang zwischen den Energieeigenwerten, d. h. den Schwingungsquanten und den effektiven Kernabständen. (Bekannterweise pflegt man diesen Zusammenhang durch empirische Formeln, wie etwa $\omega \cdot r_e^2 = \text{const}$ auszudrücken.) Der tatsächliche Kernabstand allein bestimmt nicht die Energie des schwingenden Moleküls. Nachdem die Rotationsenergie ebenfalls nicht von dem momentanen Kernabstand allein abhängt, kann der tatsächliche und momentane Kernabstand eigentlich überhaupt nicht als Parameter der Eigenwerte des schwingenden und rotierenden Moleküls angesehen werden.

Eine Unterscheidung der durchaus verschiedenen Bedeutung der tatsächlichen und effektiven Kernabstände wird leider von einigen Verf. eben dort nicht vorgenommen, wo sie vor allem am Platze wäre, nämlich bei den Störungen und der Prädissoziation. Man findet z. B. nicht selten die Aussage, daß, wenn zwei Potentialkurven eines Moleküls sich überschneiden, dann Störungen zwischen den betreffenden Zuständen zu erwarten sind (sofern es sich natürlich nicht um Elektronenzustände handelt, deren Elektronenquantenzahlen oder Symmetrieeigenschaften so verschieden sind, daß eine beobachtbare Störung ausbleiben muß). Bei dieser Aussage wird außer acht gelassen, daß es nur sehr selten vorkommt, daß in der Energiehöhe der Überschneidung der Potentialkurven beide Zustände Eigenwerte mit derselben Rotationsquantenzahl aufweisen werden. Zeichnet man dagegen die Rotationsfolgen beider Zustände in der Energie $\sim J(J+1)$ -Bildebene auf, so ergeben sich sofort aus den Überschneidungspunkten die Lagen aller möglichen Störungen. Es wäre aber wiederum

ein Irrtum, aus der Ausweichung der Rotationsfolgen an der Energie $\sim J(J+1)$ -Bildebene auf ein Ausweichen der Potentialkurven zu folgern. Die Störung bzw. Ausweichung der Rotationsfolgen erfolgt mehrmals und in verschiedenen Energiehöhen; die Überschneidung der Potentialkurven dagegen bloß einmal und in einer Energiehöhe, die vielleicht keinem zusammenfallenden Eigenwert entspricht. Nachdem man die exakte Form der Potentialkurven zur Zeit noch nicht kennt, wird bekannterweise die Zeichnung von Potentialkurven meistens recht skizzenhaft durchgeführt; ein sehr zu bedauerndes Versehen (das leider manchmal kommt) ist aber, wenn man die Schar der effektiven Potentialkurven von zwei Zuständen derart zeichnet, daß man nicht einmal die Notwendigkeit beachtet, daß die Überschneidungspunkte der Kurven mit gleichem J alle dieselbe Abszisse haben müssen, da ja die beiden effektiven Potentialkurven um denselben Betrag der Rotationsenergie (nämlich $\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{J(J+1)}{r^2}$) von dem rotationslosen Potentialwert sich unterscheiden. Wenn noch unter einer derartigen Abbildung als Erklärung ein Text zu lesen ist: „Zustandekommen von Störungen infolge von Überschneidung der effektiven Potentialkurven“, so kann man schon begreifen, wie leicht es vorkam, die Begriffe des tatsächlichen (der nur für das nichtschwingende und nichtrotierende Molekül als Eigenwertparameter dienen kann), des effektiven (der die Eigenwerte des tatsächlichen Moleküls charakterisiert) und des maximalen bzw. minimalen Kernabstandes (die vom Standpunkte des Frank-Condon-schen Prinzipes wichtig sind) zuweilen sehr schädlich zu verwirren.

Die weittragendsten Fehlschlüsse wurden aber bei der Aufstellung des Aufbauprinzipes der Molekülzustände aus den Atomtermkombinationen begangen, infolge der — in die ältere Literatur unbemerkt eingeschlichene — Verwechslung des tatsächlichen Kernabstandes eines nichtschwingenden und nichtrotierenden, mit dem effektiven Kernabstand eines schwingenden und rotierenden Moleküls, indem der quantenmechanische Grundsatz des Nichtzusammenfallens von Eigenwerten in ein „Nichtüberschneidungsprinzip der Potentialkurven gleicher Rasse“ ausartet.

Die Wechselwirkung zweier Molekülterme von der gleichen Rasse, d. h. von der gleichen Elektronenquantenzahl A bzw. S und gleichen Symmetrieeigenschaften, weicht von der Störung solcher Terme, deren A -Quantenzahlen um eins differieren, dadurch ab, daß die Größe der gegenseitigen Störung der zwei Rotationstermfolgen — obwohl sie am stärksten, wie dort, so auch hier an der Stelle erscheint, wo bei gleichen J -Werten auch die Energie möglichst nahe gleich ausfällt —

mit abnehmenden Rotationsquantenzahlen selbst nicht gänzlich verschwindet; es scheint, als ob schon die zwei rotationslosen Zustände sich stören würden. Dadurch sollte eine Störung der Schwingungszustände selbst hervorgerufen werden („Vibrationsstörung“). Nachdem zu den zwei Schwingungszuständen an den Potentialkurven 2—2 Punkte gehören, folgerte man aus der Abstoßung der zwei sich störenden Schwingungsterme auf eine gegenseitige Ausweichung der Potentialkurven. Die Ausweichung sollte zuweilen dermaßen groß sein, daß dadurch auch die Konvergenzstellen der zwei Potentialkurven sich erheblich ändern müßten, indem die zwei Zustände ihre Dissoziationshöhen auszutauschen suchten. Bei der Zuordnung der Molekülzustände zu den Atomtermkombinationen benutzt, verursacht dieses Prinzip unter anderem, daß die Möglichkeit der Zuordnung des Molekülgrundsatzes zu einer höheren Atomkernkombination auszuschließen ist, falls aus den Atomen in ihren Grundzuständen ein (wenn auch nur hypothetischer) Molekülzustand sich aufbauen läßt, der derselben Rasse angehört, wie der tatsächlich beobachtete Grundzustand des Moleküls.

Obwohl die exakte theoretische Behandlung der „homogenen“ Störungen von Molekültermen (die also zur gleichen Rasse gehören), noch nicht veröffentlicht wurde, kann doch schon jetzt ausgesagt werden, daß 1. die Größenordnung dieser Störungen nicht erheblich größer zu erwarten ist, als die bei den „heterogenen“ Störungen; 2. daß das Vorzeichen dieser Störungen an den verschiedenen Schwingungs- und Rotationszuständen eines Elektronentermes keinesfalls dieselbe sein muß, sondern ausschließlich davon abhängig ist, ob von den störenden Termen der nächstliegende zufällig über oder unter dem gestörten liegt, oder in anderen Werten, daß es keine allgemeine Regel sein kann, daß alle rotationslosen Zustände gegen dieselbe Richtung (und dazu noch regelmäßig) verschoben werden und 3. daß die Größe der Störungen der rotationslosen Termen, bei dem regelmäßigen Ineinandergreifen der Rotationsfolgen der sich gegenseitig störenden Zustände eventuell mehr als einmal durch ein Maximum gehen kann, wenn es sich mehrmals ereignet, daß die zwei Schwingungsfolgen möglichst nahe Koinzidenz aufweisen, oder in anderen Worten, daß auch die Energiehöhen der homogenen Störungen gar nichts mit der Energiehöhe des eventuellen Überschneidungspunktes der Potentialkurven der zwei Zustände zu tun haben.

Daß bei der tatsächlichen Störung zweier Molekülzustände die Potentialkurven einander nicht ausweichen, sondern ganz im Gegenteil sich vermengen müssen, zeigt sich sofort, wenn man folgendes ins Auge faßt: da ein wahrhafter Übergang der sich störenden

Terme während des Störungsvorganges — bei Konstanz des Impuls-
momentes, d. h. der Rotationsquantenzahl — zustande kommt, muß
eine Annäherung der effektiven Kernabstände vor sich gehen, wie
dies sich in der $b(r) \sim J(J+1)$ -Bildebene in allen Fällen bewährt
hat. Nachdem die effektiven Kernabstände ineinander übergehen,
ist dies für die Extrema, d. h. für die entsprechenden Punkte der
Potentialkurven auch ohne weiteres zu verstehen, namentlich wenn
man bedenkt, daß der effektive Kernabstand im „Schwerpunkt“ des
Schwingungsbereiches der Kerne liegen muß. Abb. 4 veranschaulicht

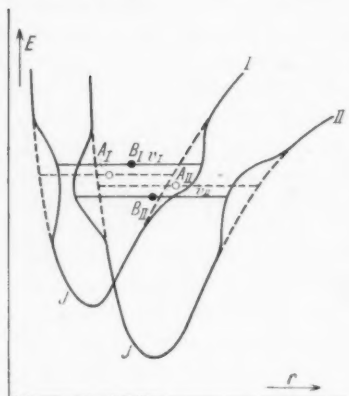


Abb. 4

den Störungsvorgang im Koordinatensystem der Potentialkurven in dem Falle, daß zwei Rotationsniveaus mit gleicher Rotationsquantenzahl der beiden einander störenden Terme ohne Störung nur wenig verschiedene Energie aufweisen würden. Infolge der Störung muß der Energieunterschied anwachsen, womit eine simultane Verminderung des Kernabstandsunterschiedes (vgl. oben) verbunden ist. Die zu der gemeinsamen Quantenzahl J gehörenden effektiven Potentialkurven der Zustände I und II besitzen ohne Störung die gestrichelten

Schwingungsstufen mit den Schwingungsquantenzahlen v_I und v_{II} , deren Energiehöhe nur wenig verschieden ist. Die zustande kommende Störung verursacht, daß die beiden Schwingungszustände die voll ausgezogene Lage annehmen, während die effektiven Kernabstände von den Punkten A_I und A_{II} in B_I und B_{II} übergehen. Dabei müssen sich selbstverständlich auch die zu den Schwingungen gehörenden größten und kleinsten Kernabstände ändern, wodurch die beiden Potentialkurven etwa die voll ausgezogene Gestalt annehmen.

Würde sich der ziemlich seltene Fall ereignen, daß an der Stelle, wo die Rotationstermfolgen ohne Störung sich schneiden müßten, zwei tatsächlich und vollkommen zusammenfallende Zustände vorhanden wären, so würde die Verschiebung der Terme einen Maximalwert annehmen, die beiden effektiven Kernabstände würden völlig übereinstimmen und die Potentialkurven selbst würden beiderseits ineinander übergehen (und keinesfalls einander ausweichen!).

Will man alle Störungen, an sämtlichen Schwingungs- und Rotationstermen der zwei in Wechselwirkung stehenden Zuständen mit Hilfe von effektiven Potentialkurven gleichzeitig darstellen, so sollte man für sämtliche J -Werte eine der Abb. 4 entsprechende Zeichnung entwerfen. Im dreidimensionalen Koordinatensystem Energie $\sim J(J+1) \sim$ Kernabstand angebracht stellen diese Abbildungen die Schnittlinien der „Potentialflächen“ mit den $J(J+1) = \text{Konst.}$ -Ebenen dar. Bei jeder Störungsstelle bilden sich an den Potentialflächen charakteristische, trichterförmige Aushöhlungen mit paarweise

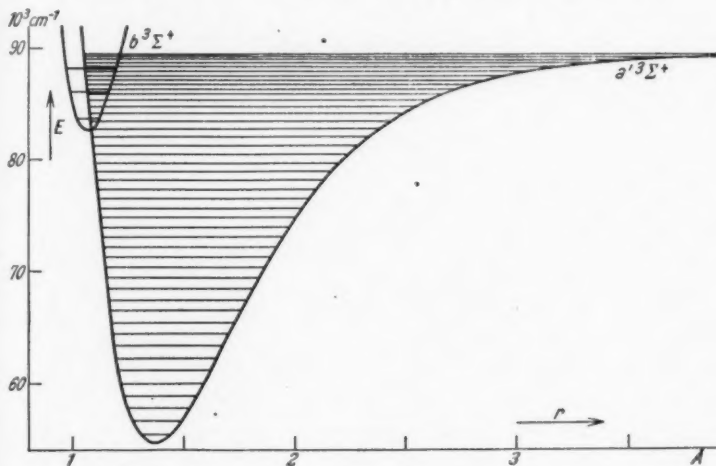


Abb. 5

gemeinsamen Knotenpunkten, die an einer, mit der r -Achse parallelen Gerade liegen. Diese Gerade trifft die Energie $\sim J(J+1)$ -Ebene in einem Punkte, wo die beiden entsprechenden Rotationstermfolgen sich ohne Störung überschneiden sollten. — Wir glauben, daß es in dieser Weise klar genug gemacht wurde, daß im ganzen Störungsvorgang der zwei Zustände I und II dem Überschneidungspunkt der Potentialkurven (weder effektiven, noch rotationslosen) keine entscheidende Rolle zukommen kann.

Ein praktisches Beispiel der Überschneidung von Potentialkurven gleicher Rasse ist im Niveauschema des CO-Moleküls zu finden, wo die Rotationsfolgen des Termes $a^3 \Sigma^+$, von der dreißigsten Schwingungsstufe an, der Energiehöhe des $b^3 \Sigma^+$ -Zustandes nahe kommen. Nach zahlreichen und gegen höhere Schwingungsquantenzahlen immer dichter aufeinanderfolgenden Störungen der Zustände $a^3 \Sigma^+$, $v > 30$ und

$b^3\Sigma^+$, $v = 0, 1, 2$ erreichen die Rotationsfolgen des $a'^3\Sigma^+$ -Zustandes ihre eigene Grenzkurve, bei welcher Höhe die $b^3\Sigma^+$ -Zustände Prädissoziation erleiden, so daß der $v = 3$ -Zustand des $b^3\Sigma^+$ -Termes schon nicht mehr beobachtbar ist¹⁾.

Die Lagen der Schwingungsterme und Rotationskonstanten am $a'^3\Sigma^+$ -Zustande sind von den tiefsten bis zu den höchsten Schwingungsstufen ziemlich verläßlich (teils aus direkter Bandenanalyse, teils aus Störungen) bekannt, so daß neben dem Kernabstand in der Gleichgewichtslage, auch die Dissoziationsenergie mit genügender Genauigkeit berechenbar ist. Benutzt man entweder den Morseschen, oder irgendeinen anderen Ansatz, so ergibt sich immer dasselbe Resultat, daß nämlich der linke Ast der $a'^3\Sigma^+$ -Potentialkurve den Schwingungsbereich des $b^3\Sigma^+$ -Zustandes durchsetzt (Abb. 5). Die Dissoziationsenergie dieses letzten Zustandes ist zwar nicht unmittelbar bekannt, aber aus den ziemlich großen Werten der Rotationskonstanten und Schwingungstermdifferenzen kann man schon erwarten, daß ihr Zahlenwert entsprechend groß sein muß. Konstruiert man Morsekurven für den $b^3\Sigma^+$ -Zustand unter breitester Variation von Dissoziationsenergiewerten, so zeigt es sich, daß vom Standpunkte des Überschneidungsproblems es völlig belanglos ist, wie groß die Dissoziationsenergie des $b^3\Sigma^+$ -Zustandes angenommen wurde, denn bei allen Ansätzen liegt der Überschneidungspunkt ganz in der Nähe des Minimums der $b^3\Sigma^+$ -Kurve. Der in der Abb. 5 dargestellte Verlauf der $a'^3\Sigma^+$ -Kurve ist übrigens durch direkte Berechnungen gestützt, die aus den beobachteten Lagen der Schwingungsterme und aus den Rotationskonstanten die größten und kleinsten Kernabstände an den verschiedenen Schwingungsstufen liefern²⁾.

1) Wie bekannt, bilden die sog. „Kaplanbanden“ des CO-Moleküls die $v' = 2$ -Serie des III. Pos. Bandensystems. Die Rotationsanalyse dieser Banden ist zur Zeit noch nicht durchgeführt.

2) Würde man dennoch in diesem Falle eine Nichtüberschneidung der zwei Potentialkurven fordern, so sollte der linke Ast der $b^3\Sigma^+$ -Kurve nunmehr als Fortsetzung des rechten Astes der $a'^3\Sigma^+$ -Kurve dienen, während der rechte Ast der $b^3\Sigma^+$ -Kurve mit dem bisherigen linken Ast der $a'^3\Sigma^+$ -Kurve einen modifizierten b -Zustand bilden müßte. Um die etwaige Zulässigkeit dieser Umordnung der Potentialkurvenzweige richtiger beurteilen zu können, soll darauf hingewiesen werden, daß während die Spinmultiplizität des a' -Zustandes sehr gut beobachtbar ist (vgl. L. Gerö, Ztschr. f. Phys. 109. S. 216. 1938), die b -Niveaus bis zu sehr hohen Rotationsquantenzahlen — wenigstens an den ungestörten Stellen — einfach erscheinen (G. H. Dieke, J. W. Mauchly, Phys. Rev. 43. S. 12. 1933). Es wäre daher überaus schwer zu verstehen, wie die Energiewerte des b -Zustandes einfach sein könnten, wenn die Hälfte der zugehörigen Potentialkurve aus einem Zustand mit gut beobachtbarer Spinaufspaltung herkommen sollte.

IV. Über die Zuordnung der Molekülterme zu den Atomtermkombinationen

Wir glauben, es geht aus dem Gesagten klar genug hervor, daß die quantenmechanische Forderung des Nichtzusammenfallens von Eigenwerten eher im Ausweichen von Rotationstermfolgen, als in dem angeblichen Nichtüberschneidungsprinzip von Potentialkurven sich offenbart. Daher kommt die schon geschilderte Rolle der Überlegung über die Unzulässigkeit von sich überkreuzenden Potentialkurven gleicher Rasse während des Aufbaus der Molekülzustände von Atomtermkombinationen von selbst zu Fall. In dieser Weise bleibt aber die Möglichkeit bestehen, daß die Schwingungsfolgen eines Molekültermes A die Höhe einer Atomtermkombination ohne Konvergenz überschreiten können, auch wenn aus der betreffenden Kombination ein Molekülzustand B entspringen könnte, der derselben Rasse angehört, wie der Molekülterm A selbst. Somit scheint es uns prinzipiell auch möglich, daß auch der Molekülgrundzustand gegen eine höhere Atomtermkombination konvergieren darf, auch dann, wenn es unter den überschrittenen Kombinationen eine solche gibt, aus der ein Molekülzustand von der Rasse des Grundzustandes entspringen kann.

Im Falle des Kohlenoxyds sprechen z. B. alle Prädissoziationserscheinungen usw. dafür, daß die tiefste Atomtermkombination $C(^3P) + O(^3P)$ nicht höher als 6,89 Volt über dem CO-Grundzustand festzusetzen ist. Wie der bis auf ziemlich hohe Quantenzahlen verfolgbare Verlauf der Schwingungsintervalle und Rotationskonstanten des CO $^1\Sigma$ -Grundtermes zeigt, scheint die Möglichkeit, daß bei 6,89 Volt die Konvergenzstelle des Grundzustandes zu finden wäre, eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Hätte man das Nichtüberschneidungsprinzip der Potentialkurven gleicher Rasse als gültig anzunehmen, so würde sich ein ziemlich unlösbarer Konflikt ergeben.

Es ist nun nicht ausgeschlossen, daß aus der $C(^3P) + O(^3P)$ -Kombination ein $^1\Sigma^+$ -Zustand entspringt, der aber wohl eine ziemlich kleine Dissoziationsenergie und auch entsprechend kleine Rotationskonstante besitzen mag. Eine sorgfältige Prüfung der Absorptionenaufnahmen von CO haben zu dem Resultat geführt, daß schwache Spuren von Absorptionsbanden wahrgenommen werden können, die von den $a^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma$ -Cameronbanden nach Rot liegen. Dies weist auf einen Zustand hin, der tiefer, als der bisher bekannte tiefste angeregte CO $a^3\Pi$ -Term liegen muß. Das wahrscheinliche Vorhandensein eines solchen Zustandes wird übrigens durch eine Störung, die am $a^3\Pi_1$ ($v = 0$)-Zustand bei $K = 13$ beobachtet wurde¹⁾,

1) L. Gerö, Ztschr. f. Phys. 109. S. 216. 1938.

ebenfalls gestützt. Ob dieser vermutete Zustand eben mit dem $^1\Sigma$ -Zustand aus der $C(^3P) + O(^3P)$ -Kombination identisch ist oder nicht, hoffen wir demnächst zu entscheiden.

Vermutlich wird das Kohlenoxyd nicht das einzige Molekül sein, dessen Grundzustand aus angeregten Atomtermen sich aufbaut. Denn ein Molekülgrundzustand mit verhältnismäßig hoher Dissoziationsenergie und Rotationskonstante (d. h. mit kleinem effektiven Kernabstand in der Gleichgewichtslage), der also mit Recht als Repräsentant der „stabilen Bindung“ angesehen wird, sollte vor allem aus solchen Atomtermen entspringen, die selber keinen abgeschlossenen Schalen entsprechen, wie für die Atomgrundzustände dies meistens der Fall ist. Wir glauben daher, daß aus den tiefsten Atomtermkombinationen wahrscheinlich oft solche Molekülterme entspringen werden, die weder hohe Dissoziationsenergie, noch große Rotationskonstante aufweisen, oder sogar abstoßend sind.

Beim Festhalten an dem Nichtüberschneidungsprinzip von Potentialkurven gleicher Rasse müßte die Möglichkeit, daß die tiefste Atomtermkombination tiefer als die Konvergenzstelle der Schwingungszustände des Molekülgrundtermes liege, ziemlich oft ausgeschlossen werden. Nachdem aber dieses Prinzip nicht mehr aufrechtzuerhalten ist, scheint dies nicht nur ohne weiteres möglich, sondern man findet sogar nichts Prinzipielles gegen die Möglichkeit, daß zuweilen die tiefste Atomtermkombination vielleicht auch noch unter der Energiehöhe des Molekülgrundzustandes zu liegen kommen kann. Wir glauben, daß dieser Fall in den 2atomigen Hydriden (besonders bei denen der zweiten und dritten Vertikalreihe des periodischen Systems), die chemisch typischerweise instabil sind und deren Spektren nur unter speziell gewählten Bedingungen in der Emission und noch seltener in der Absorption beobachtbar werden, am häufigsten vorkommt. Jedenfalls scheint es wenigstens sehr nahegelegt zu sein¹⁾, daß die Prädissoziationserscheinungen, Auftreten von Σ^- -Termen usw. in den Hydridspektren nur dann in einem System ohne Widerspruch und Inkonsequenz eingeordnet und gedeutet werden können, wenn die Folge der Atomtermkombinationen in bezug auf das Molekülzustandsschema derart festgelegt wird, daß die tiefste Atomkombination etwa in der Gegend, oder möglicherweise noch unter dem tiefsten Schwingungsterm desjenigen Molekülzustandes zu liegen kommt, der (ausschließlich auf Grund des Spektrums natürlich) als Grundzustand des Moleküls angenommen wird.

Als typische Beispiele seien hier die Hydride der Erdalkalien erwähnt. Wenn man bei dem Nichtüberschneidungsprinzip von Potential-

1) R. Schmid u. L. Gerö, Naturwissensch. 26. S. 108. 1938.

kurven gleicher Rasse verharret, müßte man — um die Existenz des tatsächlichen Hydridgrundzustandes erklären zu können — folgende Deutung vorschlagen: obzwar die Konfiguration $Me(s^2, {}^1S_0) + H(s, {}^2S_{1/2})$ an und für sich repulsiv wäre, dürfte der Hydridgrundzustand doch nicht entlang seiner ursprünglichen Potentialkurve in ein angeregtes Metallatom, etwa $Me(sp)$, und $H(s)$ dissoziieren, sondern müßte — um eine Überschneidung der stabilen $Me(sp) + H(s)$ mit der repulsiven $Me(s^2) + H(s)$ -Potentialkurve zu vermeiden — im Wege eines Ausweichens, d. h. Störung der zwei Potentialkurven, letzten Endes doch in $Me(s^2) + H(s)$ dissoziieren

(Abb. 6). Die Terme des stabilen Molekülzustands A sollten also in diesem Falle durch einen repulsiven Zustand B von derselben Rasse gestört werden können.

Diesem Deutungsversuch gegenüber möchten wir von neuem darauf hinweisen, daß vor allem die Wechselwirkung von Elektronentermen in gegenseitigen Störungen der Rotations-termfolgen und nicht in Ausweichen von Potentialkurven sich offenbart. Noch

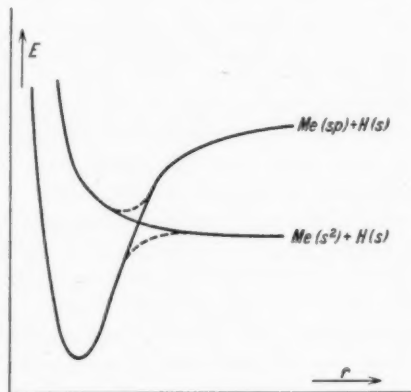


Abb. 6

viel weniger kann aber die Wechselwirkung eines stabilen Termes mit einem repulsiven Zustand eine derart radikale Folge haben, daß die ganze Gestalt der Potentialkurven bzw. die Konvergenzstelle des stabilen Termes sich wesentlich ändern soll. Denn wenn man die Rotations-termfolgen eines (stabilen) Molekültermes mit einer Schar von Rotationsfolgen eines zweiten Termes überkreuzen läßt, deren Anzahl immer mehr erhöht wird, so erhöht sich zwar die Anzahl der Störungsstellen; unter den Verschiebungen werden aber ebensoviel nach oben, wie nach unten gerichtete vorkommen. Nachdem bei einem repulsiven Elektronenzustand zu einem beliebig gewählten Energiewert abstoßende Zustände mit allen möglichen Drehimpulswerten gehören, dürfen wir im Falle einer Wechselwirkung eines stabilen und eines instabilen Termes gleicher Rasse, anstatt einer Störung mit regelmäßigen Verschiebungen in einer bestimmten Richtung, eher ein „Verschmieren“ der Rotationszustände erwarten, wodurch im Spektrum dann gelegentlich ein Abschwächungseffekt hervorgerufen werden kann.

Es wurde schon erwähnt, daß nach allgemeiner Ansicht die Definierbarkeit der Potentialkurven bei Störungs- und Prädissoziationsstellen verloren gehen soll. Wir glauben, daß die Definierbarkeit einer Potentialkurve allein von der Lebensdauer der Zustände abhängt, zu denen sie gehört. Der Potentialkurve kann also eine „Linienbreite“ zugeschrieben werden ebenso, wie den Spektrallinien selbst und zwar aus eben demselben Grunde. Kommt eine Störung zwischen zwei solchen Termen zustande, die Lebensdauern von gleicher Größenordnung haben (und das ist wohl zumeist der Fall bei Störungen zwischen diskreten Termen), so ändert sich die Linienbreite und damit die Definierbarkeit der beiden Potentialkurven nicht wesentlich, wie groß auch die Störung sein mag; dagegen wird sich die Gestalt der Potentialkurven wegen der gegenseitigen Beeinflussung ändern, wie wir oben gesehen haben. Bei Prädissoziation wird außer den Spektrallinien auch die Potentialkurve ziemlich verwaschen erscheinen, in diesem Falle wird aber ihre mittlere Lage sich nicht wesentlich verschieben.

Die Zulässigkeit der Zuordnung von Molekülzuständen zu den Atomtermkombinationen derart, daß der tiefste Molekülterm nicht unbedingt in die tiefste Atomtermkombination dissoziieren muß, erlaubt eine widerspruchsfreie Deutung der A - und Spinverdopplungen der Molekülterme und erübrigt außerdem noch die Notwendigkeit, in manchen Fällen Potentialkurven ohne Rotation mit einem Maximum bei endlichen Kernabständen annehmen zu müssen. Über die Vorteile, die in dieser Weise besonders in der Aufstellung der Dissoziationsschemata der Hydridmoleküle erreichbar werden, möchten wir in demnächst folgenden Arbeiten berichten.

Vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

Budapest (Ungarn).

(Eingegangen 25. Juni 1938)